



Universidade de Aveiro  
Ano 2010

Departamento de Química

**Ana Catarina  
Rodrigues Afonso**

**Avaliação da influência de um estágio  $D_{HT}$  na  
branqueabilidade das pastas de *E. globulus***



**Ana Catarina  
Rodrigues Afonso**

**Avaliação da influência de um estágio  $D_{HT}$  na  
branqueabilidade das pastas de *E. globulus***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovich Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Eng. José Luís Amaral, Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ).

Dedico este trabalho aos meus pais pelo tempo disponibilizado e incansável apoio.

## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Carlos Pascoal Neto**

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Dr<sup>a</sup>. Evelina Maria de Oliveira Coutinho Saloio de Figueiredo**

Responsável pela Assistência Técnica ao Mercado Pasta do grupo Portucel Soporcel

**Prof. Dr. Dmitry Victotovich Evtyugin**

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng. José Luís Amaral**

Director de I&D Tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

## **agradecimentos**

Ao Professor Doutor Dmitry Evtugin pela orientação científica prestada, boa disposição, disponibilidade e apoio.

Ao Eng. José Luís Amaral pela simpatia demonstrada desde o início.

Ao Eng. Gabriel Sousa e à Doutora Fernanda Paula pelo enorme apoio e pela forma incansável com que sempre se dispuseram a discutir e criticar de forma construtiva, o trabalho realizado durante a elaboração da tese.

A todos os técnicos do laboratório do RAIZ, em especial ao Sr. Martins e ao Sr. Sousa, pela disponibilidade e simpatia com que me ajudaram na execução experimental deste trabalho.

Ao RAIZ pela forma acolhedora com que me recebeu, disponibilizando equipamentos e outros meios importantes para a realização deste trabalho.

À Portucel, Empresa Produtora de Pasta e Papel, S.A., pela pasta *kraft* disponibilizada para a elaboração deste trabalho.

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram ao longo deste trabalho, em especial à Clara, à Carina e à Sandra Silva.

## palavras-chave

Branqueamento, dióxido do cloro, pasta *kraft*, propriedades papeleiras.

## Resumo

Este trabalho teve como principais objectivos a avaliação das condições de deslenhificação no estágio  $D_0$  em condições de tempos e temperaturas elevadas ( $D_{HT}$ ) nos consumos de dióxido de cloro e avaliação da influência do estágio  $D_{HT}$  nos HexA, conteúdo de metais e na qualidade da pasta após o branqueamento ECF. Para atingir estes objectivos foi realizada uma sequência ECF convencional de cinco estágios  $D_0E_1D_1E_2D_2$  com as seguintes condições operacionais do estágio  $D_0$ : 50 °C, 25 min e pH=3,0. Em seguida foi realizado o estágio  $D_{HT}$  para duas temperaturas (80 e 95 °C), dois pH's (2,0 e 3,0), quatro tempos de reacção (25, 60, 120 e 180 min) e factor kappa constante. Finalmente foram concluídas algumas das sequências já inicializadas anteriormente, ou seja, foram realizados os estágios  $D_1$ ,  $E_2$  e  $D_2$  e analisadas as propriedades químicas das pastas. Quanto à brancura obtida após os estágios  $D_{HT}E_1$ , é possível concluir que o aumento da temperatura faz aumentar a brancura face à brancura da pasta de referência ( $D_0E_1$ ). Por outro lado, a análise do tempo de reacção demonstra que com o aumento do tempo a brancura das pastas diminui. Verifica-se também que com o aumento da temperatura há uma maior remoção dos ácidos hexenurónicos. Em geral, o consumo global de dióxido de cloro na sequência  $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$  onde  $D_{HT}$  foi realizado a 95 °C, 180 min e pH 2,0 apresenta uma maior redução (10% de cloro activo) quando comparado com a sequência de referência ( $D_0E_1D_1E_2D_2$ ). A análise de metais revelou uma remoção eficiente de cálcio, magnésio e manganês nas pastas. O estágio  $D_{HT}$  também reduz os compostos organoclorados na pasta (OX) e nos filtrados (AOX). O estágio  $D_{HT}$ , em geral, não fornece benefícios suficientes na sequência  $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$  relativamente a sequência convencional  $D_0E_1D_1E_2D_2$  nem em termos da redução da carga de  $ClO_2$  nem em termos das propriedades papeleiras das pastas brancas, ou seja, eventualmente não se justifica a sua implementação industrial.

## Keywords

Bleaching, chlorine dioxide, *kraft* pulp, papermaking properties.

## Abstract

The main objectives of this work were as follows: (i) the evaluation of the conditions of  $D_0$  delignification stage in terms of duration and temperatures on the consumption of chlorine dioxide and (ii) evaluation of the influence of  $D_{HT}$  stage on the HexA's, metals content and the quality of pulp after ECF bleaching. In order to achieve these objectives the following five-stage conventional ECF sequence  $D_0E_1D_1E_2D_2$  was carried out under the following operating conditions of  $D_0$  stage: 50 °C, 25 min and pH 3,0. Afterwards the  $D_{HT}$  stage for two temperatures (80 and 95 °C), two pH (2,0 and 3,0), four reaction times (25, 60, 120 and 180 min) and constant kappa number was performed. Finally some of the already initialized sequences were completed which means the stages  $D_1$ ,  $D_2$  and  $E_2$  were concluded and then chemical properties of the pulps were analyzed. Regarding to the brightness obtained after the  $D_{HT}E_1$  trial, it is possible to conclude that the increasing of temperature increasing the brightness of the bleached pulp when compared to the conventionally bleached pulp ( $D_0E_1$ ). On the other hand, the analysis on the reaction time demonstrated that while time is raising the brightness of pulp decreases, but nevertheless does not decrease to values below the levels of pulps bleached by conventional sequence. It was also verified that with increasing of temperature there was a greater removal of hexenuronic acid residues. In overall, the consumption of chlorine dioxide (as active chlorine) in the sequence  $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$ , where  $D_{HT}$  was performed at 95 °C, 180 min, pH 2,0, shows a reduction of  $ClO_2$  by 10% when compared to the conventional ECF sequence  $D_0E_1D_1E_2D_2$ . The metal analysis showed an efficient removal of calcium, magnesium and manganese from the pulps. The  $D_{HT}$  stage also reduces organochlorine compounds in the pulp (OX) and filtrates (AOX). The  $D_{HT}$  stage generally does not provide sufficient benefits either in terms of lower  $ClO_2$  consumption or in terms of papermaking properties of bleached pulp, thus not justifying its industrial implementation.

# ÍNDICE

Índice.....	xiii
Índice de Figuras .....	xv
Índice de tabelas .....	xviii
Lista de Abreviaturas .....	xix
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
2.1. A matéria-prima: madeira .....	3
2.1.1. Folhosas versus resinosas.....	4
2.2. Composição química da madeira.....	5
2.2.1. Celulose.....	5
2.2.2. Hemiceluloses .....	6
2.2.3. Lenhina .....	9
2.2.4. Cinzas.....	10
2.3. Processos Químicos de produção de pasta.....	11
2.3.1. Processo kraft .....	11
2.4. Cozimento <i>kraft</i> .....	11
2.5. Branqueamento .....	13
2.5.1. Processo de branqueamento .....	13
2.5.2. Sequências e reagentes de branqueamento .....	14
2.5.3. Grau de brancura, branqueabilidade e reversão de brancura .....	16
2.5.4. Ácidos hexenurónicos.....	17
2.6. Branqueamento com dióxido de cloro .....	19
2.7. Estado da arte do branqueamento com ClO <sub>2</sub> a alta temperatura .....	22
2.7.1. Efeitos do tempo e da temperatura .....	23
2.7.2. Efeito do pH sobre a qualidade da pasta.....	25
2.7.3. Alterações químicas.....	26



2.7.4. Tecnologias .....	27
<b>3. Metodologia experimental.....</b>	<b>29</b>
3.1. Matéria-prima .....	29
3.2. Sequências de branqueamento.....	30
3.2.1. Preparação do dióxido de cloro .....	30
3.2.2. Sequências de branqueamento realizadas .....	32
3.3. Propriedades químicas das pastas .....	36
3.3.1. Determinação da humidade das pastas .....	36
3.3.2. Determinação do índice kappa .....	37
3.3.3. Determinação do índice micro-kappa.....	37
3.3.4. Viscosidade intrínseca das pastas .....	38
3.3.5. Análise de metais na pasta após os estágios E <sub>1</sub> e D <sub>2</sub> .....	38
3.3.6. Análise do OX na pasta branca (D <sub>2</sub> ).....	39
3.3.7. Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA) .....	39
3.4. Aptidão papelreira .....	40
3.4.1. Brancura .....	40
3.4.2. Reversão de brancura.....	41
3.4.3. Refinações .....	42
3.5. Filtrados.....	44
<b>4. Resultados e discussão .....</b>	<b>45</b>
4.1. Efeito da temperatura e do tempo no estágio D <sub>HT</sub> .....	45
4.2. Efeito do pH no estágio D <sub>HT</sub> .....	48
4.3. Avaliação das sequências globais de branqueamento.....	49
4.4. Análise das propriedades papelreiras .....	53
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>59</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>61</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura macroscópica do caule de uma árvore <sup>[4]</sup> .....	4
Figura 2 – Estrutura de uma cadeia de celulose <sup>[5]</sup> .....	6
Figura 3 – Estrutura química parcial de <i>O</i> -acetil-metilglucuroxilanas de folhosas. Unidades de açúcar: Xilp (xilopiranose); Me-GlupU (ácido 4- <i>O</i> -metilglucopiranosilurónico); Ac (CH <sub>3</sub> CO) <sup>[5-6]</sup> .....	8
Figura 4 – Estrutura proposta para a <i>O</i> -acetil-4- <i>O</i> -metilglucuronoxilana de <i>E. globulus</i> (incluindo um fragmento da cadeia terminal) <sup>[10]</sup> .....	8
Figura 5 – Segmento estrutural macromolecular da lenhina de resinosas proposto por Adler (1977) <sup>[5]</sup> .....	9
Figura 6 – Digestor usado no cozimento contínuo, adaptado de <sup>[14]</sup> .....	13
Figura 7 – Mecanismo para a formação do ácido hexenurónico proposto por Clayton <sup>[24]</sup> .....	17
Figura 8 – Mecanismo proposto para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana <sup>[24]</sup> .....	18
Figura 9 – Ácidos dicarboxílicos, clorados e não clorados, resultantes da reacção do dióxido de cloro com os ácidos hexenurónicos <sup>[28]</sup> .....	18
Figura 10 – Fluxograma da produção de dióxido de cloro no processo R3 e SVP <sup>[31]</sup> ..	21
Figura 11 – Fluxograma da produção de dióxido de cloro no processo Mathieson <sup>[31]</sup> ..	22
Figura 12 – Representação esquemática da tecnologia A/D industrial <sup>[36]</sup> .....	23
Figura 13 – Representação esquemática da tecnologia D <sub>HT</sub> industrial <sup>[36]</sup> .....	23
Figura 14 – Fotografia da pasta crua de <i>E. globulus</i> depois de lavada. ....	29
Figura 15 – Montagem experimental usada para a produção de dióxido de cloro. ....	30
Figura 16 – Banho termostatzado. ....	34
Figura 17 – Interior do banho termostatzado, com o saco plástico. ....	34
Figura 18 – Sequência laboratorial de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura. ....	36
Figura 19 – Montagem experimental usada na determinação dos HexA. ....	40
Figura 20 – Equipamento para o envelhecimento acelerado a 100 °C e 100% de humidade relativa. ....	42
Figura 21 – Perfil de brancura das pastas após os estágios D <sub>HT</sub> E <sub>1</sub> em função do tempo de reacção no estágio D <sub>HT</sub> . ....	45

Figura 22 – Perfil do índice micro-kappa das pastas após os estágios $D_{HT}E_1$ em função do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	46
Figura 23 – Perfil do teor de HexA nas pastas após os estágios $D_{HT}E_1$ em função do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	46
Figura 24 – Índice Micro-kappa em função do teor de HexA obtidos nas pastas após os estágios $D_{HT}E_1$ . ....	47
Figura 25 – Estimativa da contribuição do teor de lenhina residual e HexA para os valores de índice micro-kappa obtidos para $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=2,0$ em função do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	47
Figura 26 – Estimativa da contribuição do teor de lenhina residual e HexA para os valores de índice micro-kappa obtidos para $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=2,0$ em função do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	47
Figura 27 – Consumo global de $\text{ClO}_2$ (%) em função do <i>PC number</i> obtido para a sequência de referência e para as sequências (T80t25), (T80t180), (T95t25) e (T95t180). ....	50
Figura 28 – Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios $E_1$ e $D_2$ para as várias sequências.....	50
Figura 29 – Teor de Ca (mg/kg) obtido nas várias pastas. ....	51
Figura 30 – Teor de Mg (mg/kg) obtido nas várias pastas.....	51
Figura 31 – Teor de Mn (mg/kg) obtido nas várias pastas.....	51
Figura 32 – Teor de Fe (mg/kg) obtido nas várias pastas. ....	51
Figura 33 – Teor de Cu (mg/kg) obtido nas várias pastas.....	51
Figura 34 – Quantidade de AOX (mgCl/L) obtida nos filtrados de $D_{HT}$ em função da temperatura e do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	53
Figura 35 – Quantidade de AOX (mgCl/L) obtida nos filtrados de $E_1$ em função da temperatura e do tempo de reacção no estágio $D_{HT}$ .....	53
Figura 36 – Desenvolvimento do grau de refinação ( $^{\circ}\text{SR}$ ) das pastas brancas em função do n $^{\circ}$ de rotações do PFI.....	54
Figura 37 – Número de rotações do PFI das pastas brancas para $^{\circ}\text{SR}=30$ .....	54
Figura 38 – Índice de mão das pastas brancas.....	55
Figura 39 – Resistência ao ar Gurley das pastas brancas.....	55
Figura 40 – Rugosidade ao ar Bendtsen das pastas brancas.....	55
Figura 41 – Opacidade das pastas brancas. ....	56
Figura 42 – Coeficiente de dispersão de luz das pastas brancas. ....	56

Figura 43 – Índice de tracção das pastas brancas. ....	56
Figura 44 – Índice de rasgamento das pastas brancas.....	56
Figura 45 – Índice de rebentamento das pastas brancas. ....	56
Figura 46 – Ligações internas (Scott) das pastas brancas. ....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Frequência das principais ligações entre unidades de fenilpropano na lenhina [5].	10
Tabela 2 – Funções, vantagens e desvantagens dos reagentes químicos usados no processo de branqueamento [13].	15
Tabela 3 – Estágio D a alta temperatura (95 °C) aplicado para uma mistura de pastas <i>kraft</i> de folhosas deslenhificadas com oxigénio (número kappa inicial 8,9). Efeito do tempo no número kappa após D e DE [37].	24
Tabela 4 – Branqueamento completo de uma mistura de pastas <i>kraft</i> de folhosas deslenhificadas com oxigénio (número kappa inicial 9,8) por D <sub>0</sub> ED <sub>1</sub> . Efeito da temperatura em D <sub>0</sub> [37].	25
Tabela 5 – Caracterização química da pasta crua utilizada nos ensaios laboratoriais. ...	29
Tabela 6 – Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro (D) e de extracção alcalina (E) na sequência de referência.	32
Tabela 7 – Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro a alta temperatura (D <sub>HT</sub> ) e de extracção alcalina (E <sub>1</sub> ).	33
Tabela 8 – Condições operatórias de todos os estágios das sequências de branqueamento.	35
Tabela 9 – Propriedades papelerias medidas nas folhas laboratoriais, unidades, normas utilizadas e respectivos equipamentos.	43
Tabela 10 – Efeito do pH no primeiro estágio de branqueamento (D <sub>0</sub> e D <sub>HT</sub> ).	48
Tabela 11 – Consumo global de ClO <sub>2</sub> necessário para atingir uma brancura de 90% ISO, reversão de brancura e viscosidade intrínseca para as várias sequências.	49
Tabela 12 – Percentagem de dióxido de cloro adicionado e consumido no estágio D <sub>2</sub> e quantidade de cloro orgânico (OX) obtido para a sequência de referência e para as sequências T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180.	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/D	Estágio de hidrólise ácida / estágio de dióxido de cloro
AOX	Compostos organo-Halogenados adsorvíveis ( <i>Adsorbable Organic Halogens</i> )
[ClO <sub>2</sub> ]	Concentração de dióxido de cloro
D <sub>HT</sub>	Estágio de dióxido de cloro a alta temperatura
D <sub>0</sub>	Estágio de deslenhificação com dióxido de cloro
D <sub>1</sub>	Primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D <sub>2</sub>	Segundo estágio de branqueamento com dióxido de cloro
ECF	Ausência de cloro elementar ( <i>Elemental Chlorine Free</i> )
E <sub>1</sub>	Primeiro estágio de extracção alcalina
E <sub>2</sub>	Segundo estágio de extracção alcalina
HexA	Ácido hexenurónico
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
K	Coeficiente específico de absorção da luz
M	Molalidade
M	Pasta mecânica
OX	Cloro orgânico
<i>PC number</i>	<i>Post-color number</i>
PFI	Designação de um refinador laboratorial
Q	Pastas químicas
S	Coeficiente específico de dispersão da luz
t	Tempo
T	Temperatura
TCF	Ausência de compostos de cloro ( <i>Totally Chlorine Free</i> )
V	Volume
Δ	Variação de uma grandeza

Nesta perspectiva, este trabalho tem como principais objectivos: a avaliação do efeito da deslenhificação no estágio  $D_0$  em condições de tempos e temperaturas elevadas ( $D_{HT}$ ) nos consumos de dióxido de cloro e avaliação da influência do estágio  $D_{HT}$  no teor de HexA, metais e na qualidade da pasta após o branqueamento ECF. O trabalho experimental foi realizado no laboratório do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel.

Depois de realizada uma breve introdução apresenta-se o segundo capítulo que se refere à revisão bibliográfica onde se descreve a estrutura e composição da madeira, focando especialmente a madeira de folhosas da qual faz parte a madeira de *E. globulus*. Neste capítulo são ainda abordados, o cozimento *kraft*, o processo de branqueamento, o branqueamento com dióxido de cloro e, por fim, o que já foi feito e concluído acerca do branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura.

O terceiro capítulo é composto por toda a metodologia experimental desde a matéria-prima utilizada, as sequências de branqueamento realizadas e as propriedades químicas que permitiram caracterizar a pasta até à aptidão papeleira da pasta branqueada.

No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se aos resultados experimentais obtidos, sendo o capítulo dividido em três secções. A primeira estuda os efeitos da temperatura e do tempo no estágio  $D_{HT}$ . A segunda secção estuda o efeito do pH no estágio  $D_{HT}$ . Na terceira, e última secção, é feita a avaliação das sequências globais de branqueamento.

Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A matéria-prima: madeira

Presentemente a madeira é a principal fonte de fibras celulósicas para a produção de celulose e papel. As árvores cujas fibras de madeira têm maior interesse a nível industrial pertencem aos grupos das gimnospermas (*Gymnospermae*) e das angiospermas dicotilóneas arbóreas (*Angiospermae*), sendo as primeiras conhecidas como resinosas (não porosas ou *softwoods*) e as segundas como folhosas (porosas ou *hardwoods*) <sup>[3]</sup>. As características finais do processo de produção de pasta são determinadas pelo tipo de madeiras utilizadas.

Na Fig. 1, encontra-se o caule de uma árvore e os tecidos que a constituem. Para a indústria papelreira o lenho ou xilema constitui a parte principal do tronco da árvore tanto pelo volume que ocupa como pela quantidade de matéria fibrosa que contém. Na secção transversal do xilema é possível diferenciar duas zonas: o cerne e o borne. O cerne é composto por células que perderam as funções de condução e reserva, mantendo a função de suporte, enquanto que o borne possui actividade fisiológica. O floema, tal como o xilema, é um tecido condutor mas com funções diferentes: o xilema conduz água e nutrientes inorgânicos e o floema é responsável pela condução dos produtos resultantes da fotossíntese no sentido descendente da árvore. O câmbio é um conjunto de células vivas responsável pela formação do xilema e do floema e, consequentemente, pelo crescimento radial da árvore. A medula é o tecido central da árvore estendendo-se ao longo de todo o comprimento do caule e tem como função o armazenamento. Por fim, a casca que é o elemento protector da árvore.



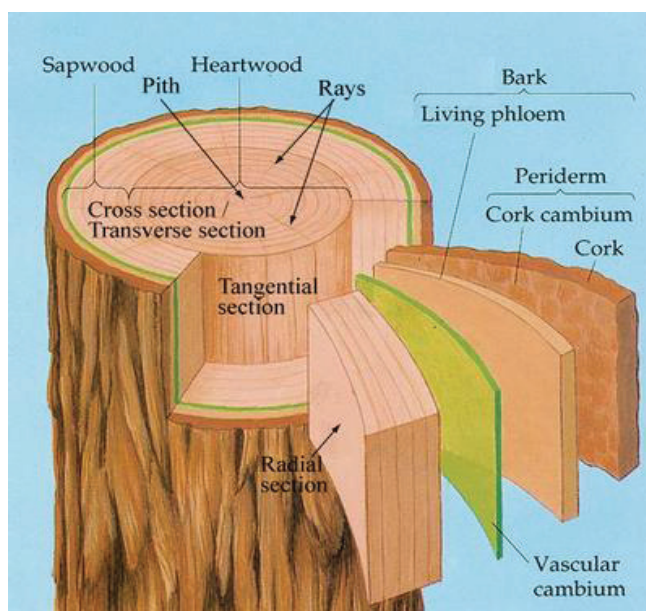


Figura 1 – Estrutura macroscópica do caule de uma árvore <sup>[4]</sup>.

### 2.1.1. Folhosas versus resinosas

As folhosas com maior interesse na indústria de pasta e papel são: a faia, o eucalipto, a bétula e a acácia. A madeira de folhosas apresenta uma estrutura mais complexa devido ao número de células diferenciadas que apresenta. Neste tipo de madeira predominam as fibras (essencialmente do tipo libriformes), células de parênquima (axial e radial) e elementos de vaso <sup>[5]</sup>. As fibras possuem funções de suporte e comunicam entre si através de pontuações simples. A principal característica da madeira de folhosas é a presença de vasos, estes são tubos longos que podem ter vários metros de comprimento. Os vasos são células que possuem funções de transporte e dispõe-se topo a topo <sup>[6]</sup>. As células de parênquima são células de armazenamento pequenas e com uma parede de estrutura complexa, que comunicam entre si através de pontuações simples e que estão em cadeias longitudinais no parênquima axial ou cadeias radiais no parênquima radial, cadeias essas isoladas ou agrupadas em feixe <sup>[3]</sup>.

As resinosas com maior interesse na indústria papelreira são o pinheiro e o abeto. A madeira de resinosas apresenta uma estrutura mais simples que a madeira de folhosas uma vez que é constituída por dois tipos de elementos celulares: os traqueídeos e as células de parênquima. Os traqueídeos, também designados por fibras, são as células mais abundantes, sendo estreitas e alongadas, apresentando um comprimento médio três

vezes superior ao comprimento de uma fibra de folhosa. Por esta razão as madeiras de resinosas são conhecidas por madeiras de fibras longas e as de folhosas são madeiras de fibras curtas. Dependendo da espécie e idade da árvore apresentam uma parede relativamente espessa pois asseguram tanto a sustentação da árvore como o transporte de água e nutrientes<sup>[5]</sup>. As células de parênquima são responsáveis pelo armazenamento dos nutrientes e apresentam-se agrupadas em feixes dispostos axialmente ou radialmente, constituindo os raios lenhosos da madeira. O que distingue as folhosas das resinosas é o facto de as últimas não apresentarem vasos, apresentando no entanto, canais resiníferos que são espaços intercelulares rodeados por células epiteliais do parênquima responsáveis pela segregação de óleo-resinas para o seu interior<sup>[3]</sup>.

## 2.2. Composição química da madeira

A madeira é um biocompósito natural constituído principalmente por fibras. A sua composição química divide-se em componentes macromoleculares 96-98% e componentes de baixo peso molecular 2-3% aproximadamente. Os primeiros incluem a lenhina 20-30% e os polissacarídeos 70-80% (celulose 40-50% e hemiceluloses 15-30%), enquanto que os últimos são constituídos por substâncias inorgânicas (cinzas 1%) e substâncias orgânicas (extractáveis 2%)<sup>[5-6]</sup>. As quantidades relativas dos componentes da madeira variam com o tipo de madeira.

### 2.2.1. *Celulose*

A celulose é um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, sendo o esqueleto das mesmas. Deste modo a celulose é o principal constituinte das madeiras apresentando um teor de 40-55%. A celulose é um homopolímero natural linear constituído por unidades repetidas de  $\beta$ -D-glucopiranosose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  unidas entre si por ligações glicosídicas (de cada ligação éter sai uma molécula de água) do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  (ligação do hidróxilo do carbono 1 de um monómero e o hidróxilo do carbono 4 do monómero adjacente) (Fig. 2). Os monómeros sucessivos ligados entre si apresentam uma rotação de  $180^\circ$  sobre o plano central da molécula e um relativamente

ao outro. Por consequência há uma estrutura de dois monómeros sucessivos que se repete no polímero à qual se chama celobiose.

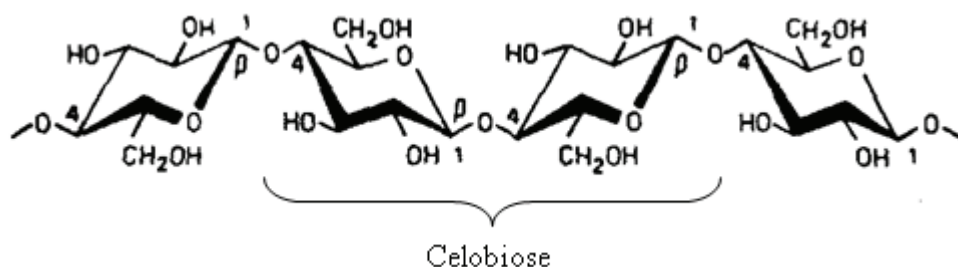


Figura 2 – Estrutura de uma cadeia de celulose <sup>[5]</sup>.

O grau de polimerização da celulose na madeira é muito elevado, ou seja, o polímero é constituído por um número muito elevado de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas. Na madeira, a celulose apresenta um grau de polimerização entre 5000 a 10000 monómeros. Uma vez que a massa molecular de uma unidade de anidroglicose é igual a 162 tem-se que a massa molecular relativa da celulose na madeira nativa se situa entre 800 000 e 1600 000 <sup>[5-6]</sup>.

Fisicamente, a celulose é um material sólido e branco que existe no estado amorfo-cristalino. A estrutura cristalina da celulose é responsável pela sua elevada resistência à tracção e torna-a insolúvel na maioria dos solventes. A reactividade da celulose é afectada pela sua estrutura supramolecular, sendo as regiões amorfas mais facilmente acessíveis aos reagentes de cozimento e de branqueamento do que as regiões de elevada cristalinidade <sup>[7]</sup>. O grau de cristalinidade da celulose é definido como a razão entre a massa de celulose cristalina e a massa de celulose total, sendo expresso em percentagem. Este varia com o tipo de celulose e com o seu modo de isolamento; nas madeiras de folhosas pode variar entre 63% e 68%, aumentando para 71% a 74% depois do cozimento *kraft* <sup>[7]</sup>.

### 2.2.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são, essencialmente, heteropolissacarídeos não celulósicos da madeira que apresentam uma estrutura amorfa, com cadeias ramificadas. Os polissacarídeos são constituídos por várias unidades diferentes de açúcares (monossacarídeos) que podem ser agrupados de forma genérica em pentoses (D-xilose

ou L-arabinopiranosose ou L-arabinofuranose), hexoses (D-glucose, D-manose ou D-galactose), ácidos urónicos (ácido D-glucurónico, ácido 4-*O*-metil-D-glucurónico ou ácido D-galacturónico) e desoxi-hexoses (L-ramnose ou L-furose). A composição e a estrutura química das hemiceluloses diferem com o tipo de madeira (madeira de folhosas ou madeira de resinosas) <sup>[5]</sup>.

A principal hemicelulose das madeiras resinosas é a *O*-acetil-galactoglucomanana, vulgarmente designada por glucomanana (aproximadamente 20% na madeira). A cadeia principal é constituída por unidades de glucose e manose, na proporção média de 1:3, unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ . À cadeia principal estão ligadas unidades de galactose através de ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  e grupos acetilo nas posições C-2 e C-3 das hexoses da cadeia principal (em média um grupo acetilo por 3 a 4 unidades de hexoses) <sup>[5]</sup>. A segunda hemicelulose mais abundante das resinosas é a arabino-4-*O*-metilglucuronoxilana (5-10% na madeira), vulgarmente designada por xilana <sup>[5]</sup>.

A hemicelulose mais abundante na madeira de folhosas é a *O*-acetil-4-*O*-metilglucuronoxilana (Fig. 3), também designada por glucuronoxilana ou simplesmente xilana (15-30% na madeira). A cadeia principal é constituída por unidades de xilopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1\rightarrow4)$  apresentando com elevada frequência substituições nos grupos OH em C-2 ou C-3 por grupos acetilo: cerca de 7 em cada 10 unidades de xilose. Na posição C-2, também ocorre uma ligação glicosídica  $\alpha(1\rightarrow2)$  com o ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico (1 MeGlucA por cada 10 resíduos de xilose, distribuído irregularmente) <sup>[5]</sup>. A madeira de folhosas também apresenta na sua constituição glucomananas (2-5% na madeira) sendo estas pouco ramificadas. Estas são constituídas por unidades de glucopiranosose e manopiranosose unidas por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  e possuem uma razão de manose: glucose de cerca de 1,5-2:1 <sup>[5]</sup>.

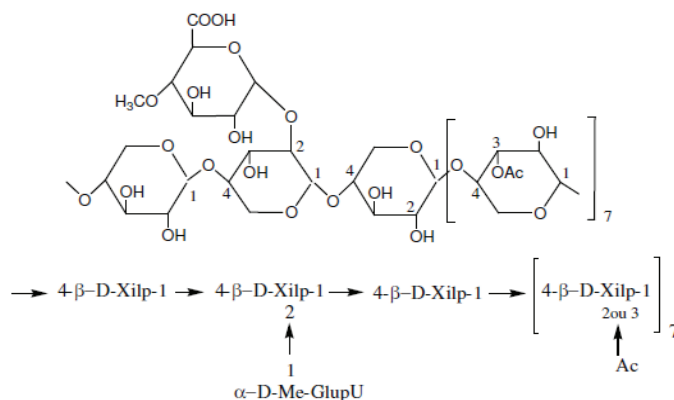


Figura 3 – Estrutura química parcial de *O*-acetil-metilglucuroxilanas de folhosas. Unidades de açúcar: Xilp (xilopirranose); Me-GlupU (ácido 4-*O*-metil-glucopiranosilurônico); Ac (CH<sub>3</sub>CO) [5-6].

As hemiceluloses aumentam a resistência do papel e o rendimento da pasta. São muito solúveis e susceptíveis à degradação química. O seu baixo peso molecular faz com que sejam solúveis em soluções alcalinas diluídas a altas temperaturas como acontece no cozimento *kraft* [8].

A glucuronoxilana da madeira de *Eucalyptus globulus* (Fig. 4) apresenta uma estrutura particular pois é composta por galactose, ácido glucurônico e xilose na proporção 1:3:30. Os resíduos de  $\beta$ -D-xilopirranose estão unidos por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  apresentando ramificações na posição 2-*O* por cadeias curtas compostas por ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurônico e por 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurônico substituído na posição 2-*O* com  $\alpha$ -D-galactose [9].

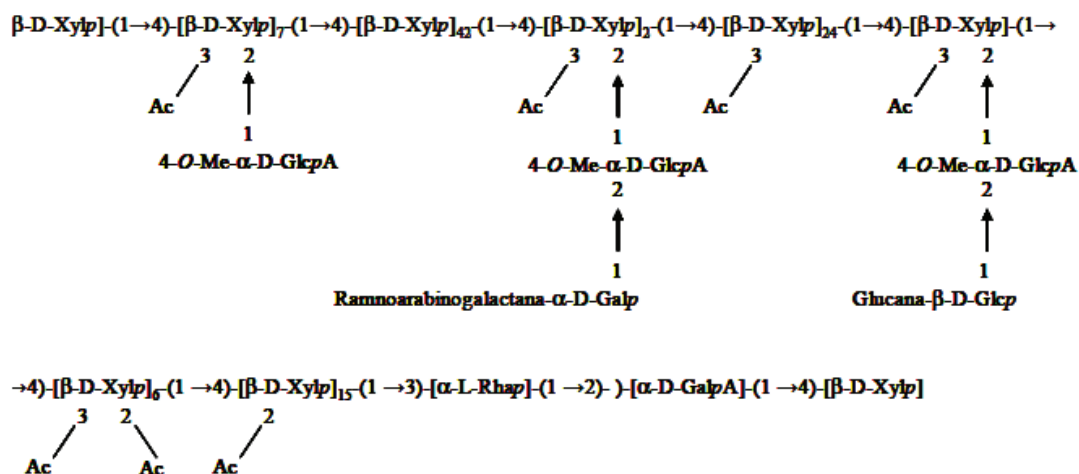


Figura 4 – Estrutura proposta para a *O*-acetil-4-*O*-metilglucuronoxilana de *E. globulus* (incluindo um fragmento da cadeia terminal) [10].

### 2.2.3. Lenhina

Depois da celulose, a lenhina é o componente celular mais abundante na madeira. A lenhina proporciona as ligações entre as fibras da madeira conferindo firmeza e rigidez às mesmas. Ela aparece entre as células e a parede celular e é resistente ao ataque biológico, uma vez que não possui ligações que possam ser hidrolisáveis. É um polímero aromático natural muito ramificado, com estrutura amorfa e insolúvel em água. Aparece sob uma rede tridimensional com ligações cruzadas <sup>[5]</sup>. É constituída por unidades de fenilpropano com diferentes padrões de substituição e unidas por vários tipos de ligações <sup>[6]</sup>. Como consequência da heterogeneidade das ligações entre unidades fenilpropano, a lenhina não pode ser descrita por uma fórmula molecular simples.

Vários modelos têm sido propostos para a estrutura da lenhina. Uma vez que é muito difícil isolá-la sem afectar a sua estrutura, os modelos propostos são influenciados pelas condições de isolamento usadas. A Fig. 5 mostra um modelo proposto para a estrutura da lenhina.

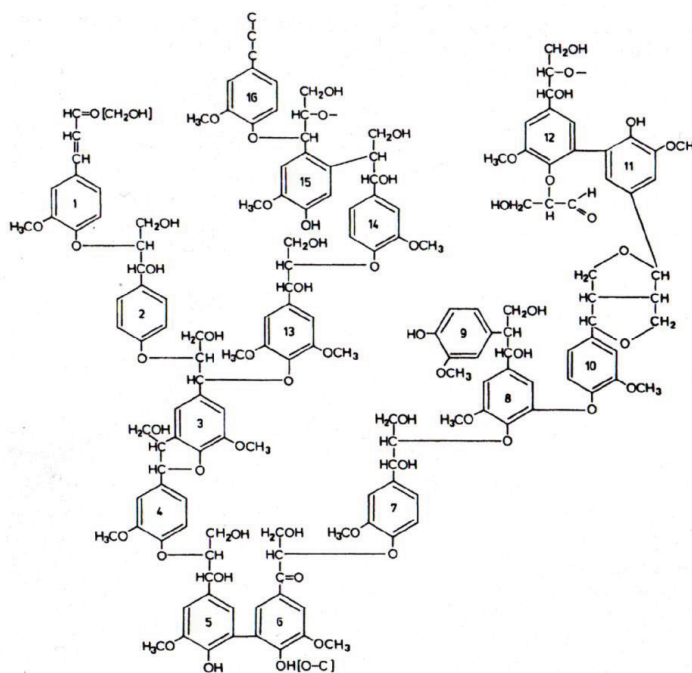


Figura 5 – Segmento estrutural macromolecular da lenhina de resinosas proposto por Adler (1977) <sup>[5]</sup>.

A abundância relativa e o tipo de ligações inter-monoméricas, resultantes do processo de biossíntese da lenhina, diferem entre as madeiras de resinosas e de folhosas.

A abundância relativa dessas ligações nas lenhinas de resinosas e de folhosas, e também para o caso específico da lenhina do *E. globulus*, está indicada na Tabela 1.

**Tabela 1 – Frequência das principais ligações entre unidades de fenilpropano na lenhina** <sup>[5]</sup>.  
% de ligações totais na lenhina

Tipo de ligação	Estrutura do dímero	Resinosas	Folhosas	
			Média	<i>E. globulus</i> <sup>[11]</sup>
$\beta$ -O-4	Éter alquil-arílico	50	60	56-59
$\alpha$ -O-4	Éter alquil-arílico	6-8	7	23
$\alpha$ -O-4 + $\beta$ -5	Fenilcumarano	9-12	6	3
$\beta$ -1	1,2-diarilpropano	7	7	----
5-5'	Bifenilo	10-11	5	2-3
4-O-5'	Éter diarílico	4	7	7-8
$\beta$ - $\beta$	Resinol	2	3	13

Através da Tabela 1 verifica-se que, independentemente do tipo de madeira, a estrutura éter alquil-arílico ( $\beta$ -O-4) é o tipo de ligação que predomina entre os monómeros de lenhina e, como tal, a clivagem desta ligação representa uma das vias mais importantes na despolimerização da lenhina durante os processos de cozimento e de branqueamento. A lenhina das folhosas apresenta, em média, uma quantidade de ligações ( $\beta$ -O-4) superior à encontrada nas resinosas, o que contribui para a maior facilidade de deslenhificação deste tipo de madeiras.

#### 2.2.4. Cinzas

A madeira possui apenas pequenas quantidades de componentes inorgânicos que, na maioria dos casos, não ultrapassa o valor correspondente a 1% da massa de madeira <sup>[5]</sup>. O teor de cinzas na casca é mais elevado que no lenho, pelo que a presença de casca nas aparas pode significar um acréscimo significativo de cinzas para o processo. As cinzas são principalmente sulfatos, fosfatos, silicatos, oxalatos e carbonatos de cálcio, de potássio e de magnésio, depositados nas paredes e no lúmen das células.

## 2.3. Processos Químicos de produção de pasta

Nos processos químicos as aparas são submetidas ao cozimento através do uso de reagentes químicos apropriados, com elevadas pressões e temperaturas. Este tratamento remove a lenhina, mas ao mesmo tempo degrada e dissolve algumas estruturas de celulose e hemiceluloses, fazendo com que o rendimento diminua, quando comparado com os outros métodos apresentados, situando-se entre 35-65%. No entanto, a qualidade da pasta é muito superior <sup>[12]</sup>. Fazem parte dos processos químicos o processo ao sulfito, o processo à soda e o processo *kraft* (ou ao sulfato).

### 2.3.1. Processo *kraft*

O processo *kraft* é um processo alcalino derivado do processo à soda, que usa como reagentes o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. Estes reagentes visam dissolver a lenhina, preservando a resistência das fibras, minimizando a sua degradação, obtendo-se assim a chamada pasta *kraft* (*kraft* em alemão significa “forte”). É um processo que permite a utilização de condições menos drásticas, uma vez que o sulfureto de sódio é mais selectivo na deslenhificação. Para um mesmo grau de dissolução, o tempo de cozimento e a perda de polissacarídeos é menor. As pastas *kraft* são utilizadas na produção de papéis em que a resistência é o factor mais importante.

## 2.4. Cozimento *kraft*

O cozimento *kraft* ou ao sulfato é nos dias de hoje o processo mais usado para a produção de pasta a nível mundial e também em Portugal, uma vez que este apresenta algumas vantagens tais como: qualidade das pastas produzidas; relativa simplicidade e rapidez do processo; é aplicável a quase todas as espécies de madeira existentes, independentemente das suas características físico-químicas; recuperação energia e de produtos químicos utilizados no processo. No entanto, apresenta também algumas desvantagens, como por exemplo: alto custo de investimento na construção da fábrica; a cor escura das pastas cruas, quando comparadas com as pastas obtidas com outros processos químicos; alto custo de branqueamento; libertação para a atmosfera de gases odorosos que contêm enxofre e baixo rendimento <sup>[8]</sup>.



Durante a etapa de cozimento promovem-se reacções de degradação da lenhina através da acção do licor de cozimento a temperaturas e pressões elevadas. A dissolução da lenhina no licor permite a separação das fibras, obtendo-se a pasta crua constituída por celulose, uma fracção das hemiceluloses originais e a lenhina residual. O licor de cozimento, denominado por licor branco, é uma solução fortemente alcalina, sendo os seus principais constituintes o hidróxido de sódio, NaOH, e o sulfureto de sódio, Na<sub>2</sub>S. Estes compostos dão origem aos iões OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup> que são as espécies químicas activas na deslenhificação. A hidrólise do hidróxido de sódio dá origem ao ião hidroxilo (OH<sup>-</sup>), enquanto que a hidrólise do sulfureto de sódio origina iões S<sup>2-</sup> que por sua vez, se hidrolisam segundo os equilíbrios <sup>[5]</sup>:



O cozimento das aparas de madeira pode processar-se de modo descontínuo ou contínuo, sendo que o último é o mais usado a nível industrial. No cozimento contínuo (Fig. 6), as aparas e o licor são continuamente introduzidos no digestor (zona de alimentação) seguindo depois para a zona de impregnação onde as duas fases (aparas e licor branco) permanecem um determinado tempo (entre 45 e 60 min) a uma temperatura que varia entre 115 e 120 °C <sup>[13]</sup>. A reacção de deslenhificação inicia-se ainda na fase de aquecimento (zona de aquecimento), a cerca de 140 °C. A fase de cozimento oscila entre 1 e 3 h, e a temperatura máxima atingida varia entre 155 °C e 175 °C, dependendo do nível de deslenhificação que se quer atingir. Após a zona de cozimento existe a zona de extracção constituída por crivos de extracção de licor, os quais são responsáveis pela remoção do licor negro exausto do sistema. Segue-se a zona de lavagem em contra-corrente cuja temperatura é relativamente elevada (cerca de 130 °C) <sup>[13]</sup>. No final do digestor a suspensão das aparas é descarregada, sendo a queda de pressão da descompressão responsável pela desintegração das aparas, dando origem à suspensão de pasta. A pasta retirada do digestor, designada por pasta crua, é caracterizada para se conhecer o grau de deslenhificação da pasta atingida pelo cozimento, ou seja, é determinado o seu índice kappa e o grau de degradação da celulose que é expresso pela viscosidade intrínseca da pasta. A pasta retirada do digestor é lavada, crivada e armazenada, a alta consistência, em silos. Os incozidos, que são os

resíduos de madeira não deslenhificados e recuperados durante a crivagem da pasta, voltam a ser introduzidos no processo.

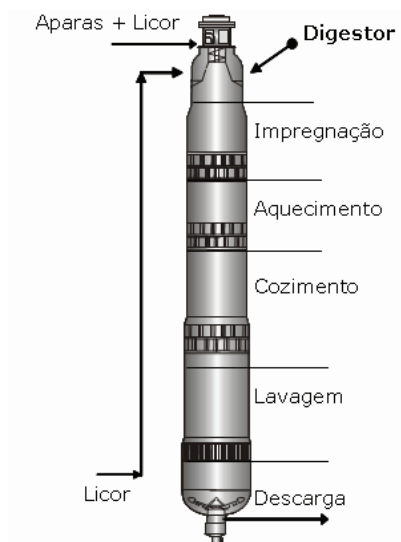


Figura 6 – Digestor usado no cozimento contínuo, adaptado de <sup>[14]</sup>.

Uma vez que a selectividade do processo é baixa, a remoção da lenhina é sempre acompanhada da perda de polissacarídeos. Geralmente, durante o cozimento é removida cerca de 98% da lenhina original da madeira, a que corresponde um índice kappa da pasta entre 30-35, para as resinosas, e entre 14-20, para as folhosas.

## 2.5. Branqueamento

### 2.5.1. Processo de branqueamento

O objectivo de se realizar o processo de branqueamento é melhorar as propriedades ópticas das pastas para a produção de papel. O processo visa a remoção de compostos corados e também a remoção selectiva de estruturas cromóforas que existam na pasta. Este processo é normalmente efectuado em vários estágios, uma vez que os compostos corados são constituídos por fracções de diferente reactividade e/ou localização que não podem ser eliminados num só estágio sem um ataque significativo aos polissacarídeos. Desta forma é mais eficiente e económico atingir brancuras

elevadas por adição de pequenas quantidades de reagentes em etapas sucessivas, intercaladas por lavagens e por extracções alcalinas <sup>[5, 15]</sup>.

### **2.5.2. Sequências e reagentes de branqueamento**

As sequências de branqueamento podem ser vistas como uma combinação de uma deslenhificação com um branqueamento propriamente dito <sup>[16]</sup>. O primeiro estágio tem pouca acção de branqueio, uma vez que o seu objectivo é remover a maior parte da lenhina residual da pasta crua, que no caso das folhosas é cerca de 2-3%. Neste estágio é removida cerca de 80-85% da lenhina <sup>[16]</sup>, sendo também considerado como uma continuação da deslenhificação iniciada com o cozimento. O índice kappa (agora designado por índice micro-kappa) é usado como parâmetro de controlo. Nos estágios subsequentes o objectivo principal é o aumento da brancura, no entanto é também necessário controlar a viscosidade, avaliando-se assim a degradação da fracção celulósica.

Uma sequência de branqueamento pode ser constituída por vários estágios usando vários tipos de reagentes, como cloro (C), dióxido de cloro (D), oxigénio (O), peróxido de hidrogénio (P), ozono (Z) e hidróxido de sódio na extracção alcalina.

Durante muitos anos o cloro elementar (Cl<sub>2</sub>) foi usado como agente de branqueamento, no entanto, o uso deste agente promove a formação de dioxinas e compostos organoclorados, resistentes à biodegradação, (nomeadamente na carga orgânica de filtrados, COD – *Chemical Oxygen Demand*, BOD – *Biochemical Oxygen Demand* e a AOX – *Absorbable Organically Halogens*) responsáveis por grandes danos ambientais e por efeitos tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos no organismo <sup>[17]</sup>. Surgiram assim as sequências de branqueamento livres de cloro elementar, ECF (*elemental chlorine free*), nas quais este foi substituído na maioria dos casos por dióxido de cloro; são exemplos destas sequências: DEDED, ODEDED e ODED. Ultimamente, tem vindo a promover-se a utilização de sequências totalmente livres de cloro, TCF (*total chlorine free*) onde se utilizam reagentes como o oxigénio, o ozono e o peróxido de hidrogénio ou até enzimas; são exemplos destas sequências: OOQ(PO)PP, OOZEPP e (EOP)(EP). Os reagentes usados nas sequências TCF, vulgarmente designados por “não poluentes” são, todavia, menos selectivos <sup>[18]</sup> originando uma despolimerização

mais acentuada da celulose o que influencia negativamente a resistência físico-mecânica das pastas <sup>[19]</sup>.

Os reagentes usados nas sequências de branqueamento são seleccionados de acordo com alguns factores como a selectividade entre lenhina e polissacarídeos, capacidade de branqueamento, custo e impacto ambiental. Na Tabela 2 apresentam-se alguns reagentes químicos utilizados no branqueamento de pastas cruas bem como a sua função, vantagens e desvantagens.

**Tabela 2 – Funções, vantagens e desvantagens dos reagentes químicos usados no processo de branqueamento <sup>[13]</sup>.**

Reagentes	Função	Tipo de pasta	Vantagens	Desvantagens
Cloro (C)	Oxidação e cloração da lenhina	Q	Deslenhificação efectiva e económica; boa remoção de partículas	Formação de organoclorados; Alta corrosão
Dióxido de cloro (D)	Oxidação, descoloração e solubilização da lenhina; Protecção contra a degradação da celulose	Q	Confere elevada brancura com perdas de resistência da pasta reduzidas; Bom agente branqueador	Necessidade de ser produzido no local; Custo elevado; Alguma formação de organoclorados; Altamente corrosivo
Oxigénio (O)	Oxidação e solubilização da lenhina	Q	Baixo custo; Origina efluentes livres de cloro elementar	Custo elevado de equipamentos; Pode causar perda de resistência da pasta
Peróxido de hidrogénio (P)	Oxidação e descoloração da lenhina	Q e M	Fácil utilização; Baixo custo	Elevados custos químicos; Pode causar perda de resistência da pasta
Ozono (Z)	Oxidação, descoloração e solubilização da lenhina	Q	Eficiente; origina efluentes livres de cloro elementar	Necessidade de ser produzido no local; custo elevado;
Enzimas (xilanases)	Catalisa a hidrólise da xilana e ajuda na remoção da lenhina	Q	Fácil de usar; Baixo custo	Eficácia limitada; custo elevado
Hidróxido de sódio (E)	Neutralização dos ácidos; Remoção e solubilização da lenhina oxidada	Q	Eficiente e económico	Pasta escura
Quelantes (Q)	Remoção de iões metálicos	Q e M	Melhora a eficiência e a selectividade do peróxido	Custo elevado

Os estágios realizados em condições ácidas onde se usam como reagentes o cloro, o dióxido de cloro ou o ozono, são normalmente intercalados com uma extracção alcalina (hidróxido de sódio) que permite a hidrólise das clorolenhinas formadas e a ionização dos grupos oxidados, tornando mais solúveis os respectivos fragmentos, diminuindo assim, o índice kappa e a quantidade de reagentes nos estágios seguintes. A extracção alcalina não é necessária quando se usam o oxigénio ou o peróxido uma vez que estes reagentes são usados em condições alcalinas. Neste estágio são também eliminados grande parte dos extractáveis residuais os quais contribuem também para a coloração das pastas. No decorrer da extracção alcalina poderá ocorrer simultaneamente a degradação de polissacarídeos, causando a diminuição de seu grau de polimerização e, consequentemente, a diminuição da viscosidade das pastas.

Seja qual for a sequência seguida, para cada reagente é sempre necessário otimizar as variáveis operatórias – tempo, temperatura, pH, consistência e carga de reagente inicial e residual – de modo a se atingir o nível de brancura pretendido com a mínima perda de rendimento e de resistência da pasta.

### ***2.5.3. Grau de brancura, branqueabilidade e reversão de brancura***

O grau de brancura exigido depende do fim a que a pasta está destinada, sendo 90% para uma pasta a ser comercializada e 60-70% no caso de uma pasta semi-branqueada <sup>[20]</sup>. O grau de brancura é definido como a reflectância da amostra quando comparada com a reflectância de uma superfície padrão (MgO) utilizando um feixe de luz com comprimento de onda de 457 nm (grau de brancura ISO).

A branqueabilidade de uma pasta é a aptidão da pasta para atingir um determinado valor de brancura sendo traduzida pela quantidade de reagente consumido e resume a eficiência do branqueamento nos diferentes estágios de uma sequência. A branqueabilidade pode ser apresentada na forma de equivalentes de oxidação (quantidade de substância oxidante que recebe uma mole de electrões, OXE) por unidade de pasta e por unidade de índice kappa reduzido, permitindo assim efectuar estudos comparativos independentemente do tipo de oxidante e do grau de deslenhificação da pasta <sup>[21]</sup>.

O processo de reversão de brancura não é mais do que a perda da brancura de uma pasta sob determinadas condições ambiente. Este processo pode ser desencadeado

por via térmica ou por exposição à luz e implica a formação de estruturas cromóforas. Estas estruturas são capazes de absorver luz na região do ultra-violeta ou visível, conferindo cor à pasta e, conseqüentemente, diminuindo a sua brancura. A reversão de brancura de uma pasta pode ocorrer durante o seu processo de secagem, armazenamento e transporte até ao cliente final ou durante o processo de transformação do papel <sup>[22]</sup>.

#### 2.5.4. Ácidos hexenurónicos

Os ácidos hexenurónicos são formados durante o cozimento *kraft*, onde o ácido 4-*O*-metilglucurónico presente nas glucuronoxilanas é parcialmente convertido em ácido hexenurónico (HexA) por eliminação do metanol <sup>[23]</sup>. Na Fig. 7, encontra-se o mecanismo para a formação do ácido hexenurónico proposto por Clayton <sup>[24]</sup>.

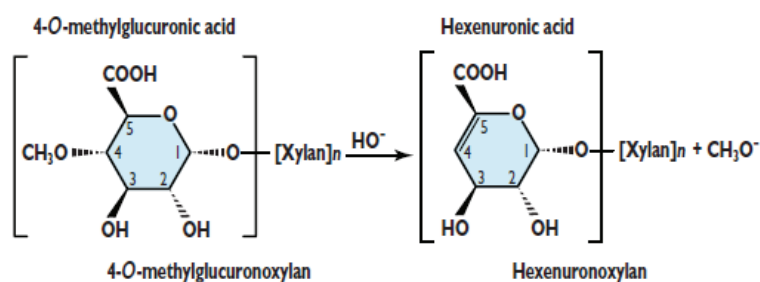


Figura 7 – Mecanismo para a formação do ácido hexenurónico proposto por Clayton <sup>[24]</sup>.

As condições de cozimento que mais influenciam o conteúdo dos ácidos hexenurónicos na pasta são o alcali activo, a sulfidez e a temperatura <sup>[25]</sup>. Nos processos de branqueamento, os HexA reagem com vários reagentes químicos, como o cloro, o dióxido de cloro, o ozono e o ácido peracético, consumindo-os, o que provoca um crescente aumento no consumo destes reagentes <sup>[26]</sup>, uma diminuição de brancura, um aumento da reversão de brancura e dificultam a remoção de metais. O ácido hexenurónico decompõe-se lentamente em condições de alcalinidade forte e temperaturas elevadas <sup>[24]</sup>, e não é estável em meio ácido. A Fig. 8 ilustra o mecanismo proposto por Teleman <sup>[24]</sup>, para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana, cujos produtos formados são o ácido 2-furóico e o ácido 5-formil-2-furano-carboxílico.

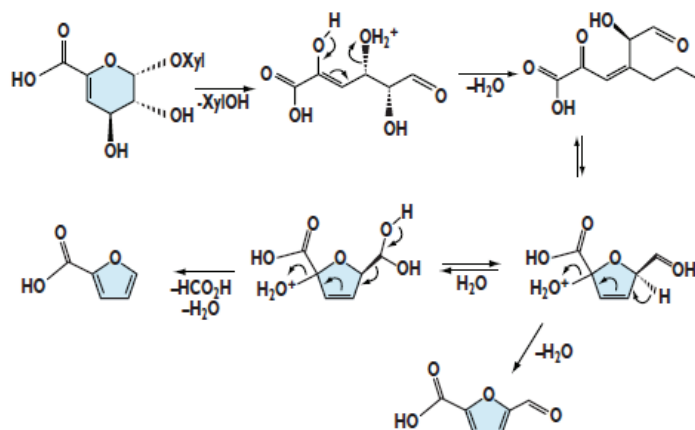


Figura 8 – Mecanismo proposto para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana <sup>[24]</sup>.

A quantidade de HexA é normalmente muito superior nas folhosas de que nas resinosas visto que as folhosas apresentam maior abundância de xilanas <sup>[27]</sup>. Os reagentes de branqueamento que promovem ataque electofílico (ozono, cloro e outros) são capazes de remover os ácidos hexenurónicos, no entanto o dióxido de cloro também os remove. Os ácidos hexenurónicos são degradados pelo dióxido de cloro, mas de maneira indirecta, uma vez que o dióxido de cloro dá origem ao cloro e ao ácido hipocloroso durante o branqueamento. Estes oxidam os HexA, dando origem a produtos tais como ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados. Os principais são os ácidos tartático, pentárico, 2-cloro-2-deoxipentárico e 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxohexárico (Fig. 9). De maneira geral, a soma destes compostos corresponde, estequiometricamente, à quantidade de HexA consumida durante a reacção com dióxido de cloro <sup>[28]</sup>.

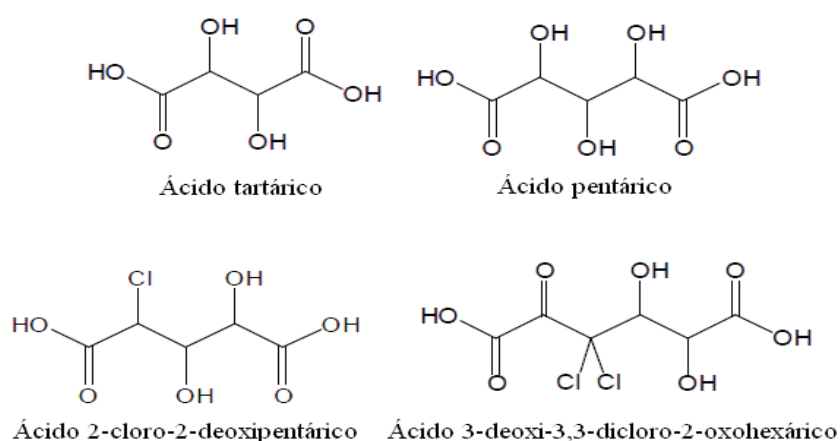


Figura 9 – Ácidos dicarboxílicos, clorados e não clorados, resultantes da reacção do dióxido de cloro com os ácidos hexenurónicos <sup>[28]</sup>.

Outra maneira de remover os ácidos hexenurónicos é utilizar um estágio de hidrólise ácida <sup>[25]</sup>. O estágio ácido, antes das sequências de branqueamento ECF e TCF,

permite a redução do consumo de reagentes químicos de branqueamento e leva a uma melhor estabilidade de brancura do papel <sup>[26]</sup>.

## 2.6. Branqueamento com dióxido de cloro

Apesar dos inconvenientes já referidos anteriormente, os processos de branqueamento com dióxido de cloro continuam a ser os mais frequentes, uma vez que este reagente é um oxidante bastante selectivo (selectividade é a relação entre o ataque preferencial do oxidante à lenhina e aos hidratos de carbono). Assim é possível obter pastas com um elevado grau de pureza e brancura, boa estabilidade, uma degradação pouco significativa e um decréscimo no consumo de hidróxido de sódio na fase de extracção. O dióxido de cloro ao reagir com a pasta degrada-se formando outros compostos de cloro (como iões clorato, cloreto, clorito, ácido hipocloroso e cloro) <sup>[29]</sup>.

Em condições ácidas o dióxido de cloro é reduzido a iões cloreto (Cl<sup>-</sup>)<sup>[5]</sup>:



Em meio alcalino o dióxido de cloro é reduzido a iões clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sup>[5]</sup>:



Das reacções com a lenhina resulta a formação de iões clorito e de ácido hipocloroso (HClO)<sup>[5]</sup>. Estes dois compostos podem combinar-se para formar clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), o qual é inconveniente na deslenhificação, segundo a reacção <sup>[30]</sup>:



O ião clorito pode ainda ser reoxidado a dióxido de cloro <sup>[5]</sup>:





O ácido hipocloroso encontra-se em equilíbrio com o cloro <sup>[5]</sup>:



A formação de HClO está directamente relacionada com o valor de pH pois, quanto menor for este valor maior será a sua presença e, consequentemente, maior a quantidade de Cl<sub>2</sub>. A velocidade de deslenhificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro e pelo aumento da concentração de iões cloreto <sup>[29]</sup>.

O dióxido de cloro é um gás tóxico, amarelo/esverdeado, explosivo e corrosivo no seu estado puro, sendo estável como solução aquosa apenas se a solução estiver protegida da luz e mantida refrigerada. Por esta razão, o dióxido de cloro deve ser produzido e consumido na própria fábrica onde será utilizado.

Existem vários processos de produção de dióxido de cloro sendo que os mais utilizados são os processos R3 e SVP e o Mathieson. Os métodos de preparação baseiam-se na redução do clorato de sódio (NaClO<sub>3</sub>) em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). No processo R3 e SVP (Fig. 10) são introduzidos no permutador de calor o clorato de sódio e o ácido sulfúrico com circulação contínua e temperatura elevada. O reactor é mantido sob vácuo, produzindo vapor de água, no qual é absorvido o dióxido de cloro ( reacção 2.9). A solução aquosa de dióxido de cloro é armazenada para posterior utilização no branqueamento. Uma vez que a solução ácida é concentrada por evaporação, o subproduto de sulfato de sódio (*saltcake*) cristaliza fora da solução e a suspensão de cristais é continuamente bombeada para um filtro onde o *saltcake* é removido e lavado, enquanto que o ácido regressa para o reactor <sup>[12]</sup>.



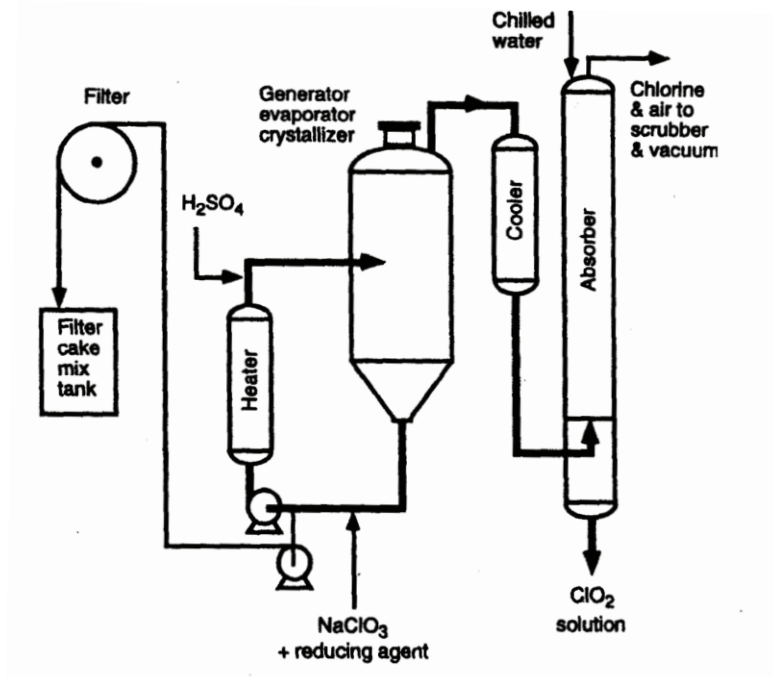
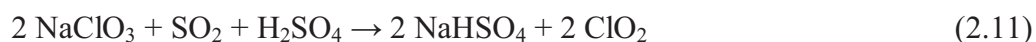
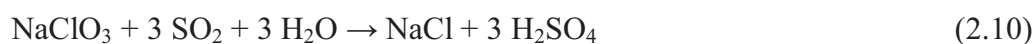


Figura 10 – Fluxograma da produção de dióxido de cloro no processo R3 e SVP <sup>[31]</sup>.

No processo Mathieson (Fig. 11) alimenta-se, no primeiro reactor, uma solução de clorato de sódio e ácido sulfúrico concentrado, porque em condições de baixa acidez ocorreria a reacção (2.10) que levaria a uma perda de rendimento considerável, e faz-se passar o dióxido de enxofre e ar em contracorrente pela solução no reactor secundário. O dióxido de cloro produzido (reacção 2.11) é armazenado sob a forma de solução aquosa, após passar por uma torre de absorção <sup>[12, 31]</sup>.



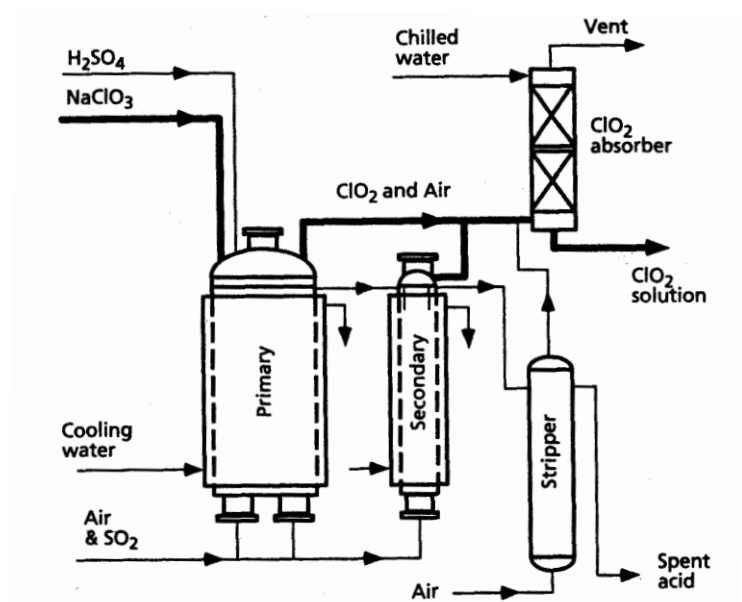


Figura 11 – Fluxograma da produção de dióxido de cloro no processo Mathieson <sup>[31]</sup>.

## 2.7. Estado da arte do branqueamento com ClO<sub>2</sub> a alta temperatura

Embora seja possível branquear pastas *kraft* de eucalipto utilizando-se apenas o dióxido de cloro como agente oxidante, a quantidade total desse reagente para se obter brancuras de 90% ISO é muito elevada. Por outro lado, quando se usa apenas o dióxido de cloro no branqueamento é difícil eliminar completamente os grupos cromóforos da pasta, o que provoca problemas de reversão de brancura em pastas de eucalipto branqueadas por sequências ECF.

Em meados da década de 90 foi evidenciado que uma parte significativa do número kappa de pastas de folhosas é representada pelos ácidos hexenurônicos, estes podem ser eliminados da pasta em grande extensão por simples tratamento de hidrólise ácida da pasta (90-110 °C, pH 3-4, 60-180 min de reação) <sup>[26]</sup>. Apesar de ser eficiente a reduzir o número kappa da pasta, o tratamento de hidrólise ácida, como um estágio completo de branqueamento, não tem sido utilizado em grande extensão, uma vez que não resulta num branqueamento completo da pasta e exige elevados custos de instalação <sup>[32]</sup>.

A realização da hidrólise ácida antes do primeiro estágio de dióxido de cloro sem lavagem intermediária da pasta tem sido sugerida como tecnologia A/D <sup>[33]</sup> (Fig.

12). As condições operacionais deste estágio são típicas de uma hidrólise ácida a alta temperatura.

Recentemente, foi sugerido o chamado estágio de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura ( $D_{HT}$ )<sup>[34]</sup> (Fig. 13), que é muito similar à tecnologia A/D, excepto na adição do dióxido de cloro que ocorre no início do estágio. O estágio  $D_{HT}$  fundamenta-se no princípio de que a velocidade de reacção do dióxido com a lenhina é muito mais rápida do que com os HexA, e que a maior parte desse reagente é consumido em reacções com a lenhina, enquanto que os ácidos hexenurónicos são eliminados posteriormente durante a retenção da pasta em meio ácido e alta temperatura, por um tempo prolongado<sup>[35]</sup>.

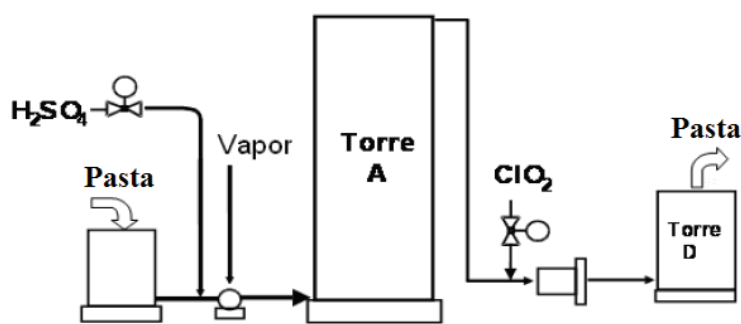


Figura 12 – Representação esquemática da tecnologia A/D industrial<sup>[36]</sup>.

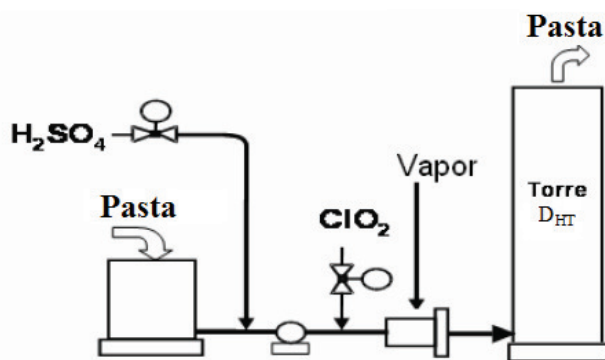


Figura 13 – Representação esquemática da tecnologia  $D_{HT}$  industrial<sup>[36]</sup>.

### 2.7.1. Efeitos do tempo e da temperatura

Normalmente as indústrias operam o estágio de dióxido ( $D_0$ ) com temperaturas baixas, que variam entre 40 a 60 °C. Isto acontece porque a velocidade de reacção do dióxido de cloro com a lenhina é muito rápida, não sendo, portanto, necessário o uso de temperaturas elevadas. A deslenhificação com dióxido de cloro no estágio D a alta

temperatura (95 °C,  $D_{HT}$ ) tem mostrado ser mais eficiente que o estágio D convencional ( $D_0$ ) realizado a baixas temperaturas (45 °C) <sup>[37]</sup>. Estudos realizados por Lachenal e Chirat <sup>[37]</sup> mostraram que as modificações no estágio  $D_0$ , através do aumento da temperatura de 45 para 95 °C e do tempo de reacção de 1 para 3 h, melhoraram a eficiência do processo, especialmente no branqueamento de pastas *kraft* de folhosas. Em temperaturas altas o  $ClO_2$  é totalmente consumido em poucos minutos. O número kappa continua a reduzir-se lentamente enquanto predominam as condições ácidas do estágio D, terminando em decréscimos de 15 a 20% após DE, o que representa um ganho substancial (Tabela 3). No entanto a brancura após DE tende a decrescer com o aumento da temperatura (Tabela 4). Foi verificado que a alta temperatura, no estágio D, não afecta a viscosidade ou as propriedades da pasta (Tabela 4), desde que o pH da reacção seja superior a 2,0. O ganho de dióxido de cloro devido ao uso de temperaturas mais altas pode atingir os 20% (Tabela 4). Ganhos ainda maiores podem ser obtidos se o tempo de reacção a alta temperatura for aumentado até 3 h.

**Tabela 3 – Estágio D a alta temperatura (95 °C) aplicado para uma mistura de pastas *kraft* de folhosas deslenhificadas com oxigénio (número kappa inicial 8,9). Efeito do tempo no número kappa após D e DE <sup>[37]</sup>.**

Tempo (min)	15	30	60	90
pH final	2,3	2,2	2,2	2,3
% $ClO_2$ consumida	100	100	100	100
Número Kappa após D	3,8	3,2	3,0	2,4
Brancura após DE (%)	72,1	72,3	72,8	73,3
Número Kappa após DE	3,4	3,2	2,8	2,2
Viscosidade após DE (mPa.s)	20,0	20,0	19,5	19,0

D: 1%  $ClO_2$ , pH inicial 3,0 (ajustado com  $H_2SO_4$ ), 10% consistência e viscosidade inicial da pasta 21 mPa.s.

E: 1,0% NaOH, 120 min, 70 °C e 10% consistência.

**Tabela 4 – Branqueamento completo de uma mistura de pastas *kraft* de folhosas deslenhificadas com oxigénio (número kappa inicial 9,8) por D<sub>0</sub>ED<sub>1</sub>. Efeito da temperatura em D<sub>0</sub> [37].**

Temperatura (°C)	45	95	95
% ClO <sub>2</sub> em D <sub>0</sub>	1,3	1,0	1,0
pH inicial	3,0	3,0	3,0
Tempo (min)	90	15	90
% ClO <sub>2</sub> consumida, D <sub>0</sub>	1,3	1,0	1,0
pH final	2,5	2,3	2,3
Brancura, D <sub>0</sub> E	75,9	72,1	73,3
Kappa, D <sub>0</sub> E	2,1	3,4	2,2
% ClO <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	0,70	0,70	0,70
% ClO <sub>2</sub> , consumida, D <sub>1</sub>	0,67	0,70	0,68
Brancura final	89,3	87,1	89,2
% ClO <sub>2</sub> consumida, total	1,97	1,70	1,68
Viscosidade, mPa.s	20,0	20,0	19,0

A hidrólise dos ácidos hexenurónicos no estágio D<sub>HT</sub> em meio ácido é também responsável pela redução adicional do kappa [38]. A temperatura ideal para realizar o estágio D<sub>HT</sub> depende da perda de viscosidade que pode ser aceite nesse estágio [39]. Temperaturas altas reduzem a viscosidade e provocam a perda de rendimento.

### 2.7.2. Efeito do pH sobre a qualidade da pasta

No branqueamento com dióxido de cloro o pH é uma variável importante, a qual afecta a velocidade de produção de espécies iónicas. O ClO<sub>2</sub> reage com iões hidroxilo formando iões clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e reage com a pasta oxidando-a e formando ácido cloroso (HClO<sub>2</sub>). O ião clorito não reage com a lenhina mas o ácido cloroso é altamente reactivo, oxidando-a e sendo reduzido a ácido hipocloroso (HClO) [32].

Durante o branqueamento com ClO<sub>2</sub>, é formada uma acidez na razão molar de 1 mol de H<sup>+</sup> por mol de ClO<sub>2</sub> consumido aproximadamente. No início do branqueamento, os grupos carboxilos da pasta estão parcial ou totalmente ionizados. À medida que o branqueamento prossegue, os iões H<sup>+</sup> gerados pela reacção da pasta com ClO<sub>2</sub> neutralizam os grupos carboxilos ionizados antes destes se juntarem à fase líquida. Entretanto, com excepção do estágio D<sub>2</sub>, a capacidade tamponante dos grupos carboxilos é muito baixa quando comparada com a quantidade de H<sup>+</sup> formado. Por este

motivo, o pH do sistema reduz-se para valores entre 3,0 e 2,0 Mortha e Lachenal citam que o aumento de pH acelera a deslenhificação e a eliminação de grupos cromóforos, na gama de pH ácido. A diminuição do pH no estágio  $D_{HT}$  para valores abaixo de 3,0 também origina uma diminuição significativa do número kappa, causando o escurecimento da pasta e uma diminuição significativa da viscosidade <sup>[40]</sup>.

### **2.7.3. Alterações químicas**

O dióxido de cloro é um agente electofílico que ataca predominantemente os anéis aromáticos de lenhina contendo grupos hidróxilos fenólicos livres. A eliminação desses grupos é muito rápida e resulta num ganho de brancura e na parcial redução do número kappa da pasta. No entanto, as reacções do dióxido com os HexA são lentas pois dependem da decomposição do dióxido em ácido hipocloroso e cloro, que são os agentes efectivos no ataque aos HexA durante o branqueamento com  $ClO_2$ . Portanto, no estágio  $D_{HT}$  ocorre a eliminação rápida da lenhina nos primeiros instantes da reacção e, posteriormente, a eliminação dos HexA por hidrólise ácida e oxidação com ácido hipocloroso/cloro, ao longo do tempo de reacção que pode ser de 120-180 min.

Segundo o trabalho desenvolvido por Eiras e Colodette <sup>[35]</sup> para as pastas *kraft* de eucalipto observa-se uma perda de brancura da pasta quando os tempos de reacção no estágio  $D_{HT}$  são superiores a 30 min. Esta diminuição na brancura deve-se à formação de novas estruturas do tipo estilbeno na lenhina residual.

O branqueamento usando o estágio  $D_{HT}$ , reduz o teor de ácidos hexenurónicos e consequentemente o consumo de reagentes químicos e a reversão de brancura. Ao comparar os estágios  $D_{HT}$  e  $D_0$  de algumas pastas de eucalipto verificou-se uma redução de 25% no consumo de dióxido de cloro com o  $D_{HT}$  enquanto que outras pastas apresentaram menos de 10% de redução. A reversão de brancura de algumas pastas em  $D_{HT}$  foi 10-20% inferior quando comparada com  $D_0$  <sup>[41]</sup>.

#### 2.7.4. Tecnologias

As tecnologias de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura, especialmente adequadas para a remoção de ácidos hexenurónicos, têm contribuído significativamente para aperfeiçoar o branqueamento ECF de fibras de eucalipto <sup>[42]</sup>. Um dos estágios de branqueamento actualmente comercializados é o DUALD<sup>TM</sup>. Este estágio foi desenvolvido pela *Kvaerner Pulping*, é normalmente designado por D<sub>HT</sub>, consiste num estágio de dióxido de cloro com temperatura e tempo de reacção elevados (90 °C, 120 min e pH 2,5-3,0) aplicado na deslenhificação das pastas *kraft* de folhosas. Quando comparado com o estágio D<sub>0</sub> convencional, os investigadores dizem que o estágio DUALD<sup>TM</sup> permite melhorar a estabilidade de brancura da pasta, reduzir a carga de AOX no efluente e diminuir o consumo de dióxido de cloro <sup>[43]</sup>. Como a reacção do dióxido de cloro com o HexA é muito lenta <sup>[27]</sup>, as temperaturas e tempos de reacção elevados favorecem a eliminação do HexA, o que pode justificar a melhoria observada na estabilidade de brancura da pasta quando se aplica o estágio D<sub>HT</sub> no início de uma sequência ECF <sup>[32, 35, 43]</sup>. No entanto, Ragnar e Dahllof <sup>[43]</sup> referem que o tratamento com dióxido de cloro a temperatura elevada (90 °C, 120 min) pode alterar outras propriedades da pasta, nomeadamente diminuir a sua viscosidade intrínseca. A primeira fábrica a implementar a tecnologia do estágio D<sub>HT</sub> foi no Brasil no ano de 2002 <sup>[44]</sup>.



## 1. INTRODUÇÃO

Subsistem no mundo mais de 700 espécies de eucaliptos, quase todas provenientes da Austrália e Tasmânia, sendo que em Portugal foram introduzidas cerca de 250 espécies. Entre elas, a espécie *Eucalyptus globulus* mostrou uma integração e desenvolvimento excelente. Actualmente, o *E. globulus* é cultivado predominantemente em regiões temperadas de clima acentuadamente marítimo, destacando-se as plantações em Espanha, Chile, Equador, Perú, Bolívia, Argentina, Brasil (Rio Grande do Sul) <sup>[1]</sup>.

Na indústria, diferentes madeiras de folhosas requerem diferentes condições processuais no cozimento e no branqueamento para se atingir, respectivamente, o mesmo grau de deslenhificação e de brancura. Em particular, o *E. globulus* é conhecido pela sua facilidade de cozimento e de branqueamento <sup>[2]</sup>. O branqueamento de pastas consiste na degradação e solubilização de compostos corados nelas presentes por acção de reagentes químicos, como o oxigénio, cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogénio. Os compostos corados presentes nas pastas são os ácidos hexenurónicos (HexA), os quais consomem reagentes de branqueamento e causam diminuição na brancura e na reversão de brancura das pastas branqueadas. Recentemente têm sido propostas novas tecnologias para remover os HexA da pasta nos estágios iniciais do processo de branqueamento, que incluem a introdução de novos estágios ou a alteração das condições já existentes. Por exemplo, o estágio de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura ( $D_{HT}$ ). O  $D_{HT}$  baseia-se no princípio de que a velocidade de reacção do dióxido de cloro com a lenhina é muito mais rápida do que com os HexA e que a maior parte desse reagente é consumido em reacções com a lenhina nos primeiros minutos de reacção. Em fábricas que produzem pasta *kraft* branqueada de eucalipto tem-se verificado um crescente interesse em identificar e aplicar a tecnologia adequada para remover os HexA da pasta.

A minimização de problemas de reversão de brancura, sempre associados ao branqueamento ECF de pastas de eucalipto, também é um factor que incentiva o desenvolvimento de tecnologias eficazes para remover os ácidos hexenurónicos. No entanto, a melhor forma de operar o estágio  $D_{HT}$  no branqueamento de pasta *kraft* de eucalipto bem como os possíveis efeitos da adopção desse estágio no rendimento global do processo e nas propriedades físico-químicas da pasta branqueada e dos filtrados de branqueamento não são ainda inteiramente conhecidos.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Matéria-prima

A amostra de pasta usada para a realização do presente trabalho consistiu em pasta crua de *Eucalyptus globulus*, proveniente do centro fabril da Portucel de Cacia. Esta pasta foi recolhida à saída da prensa 2 antes do processo de branqueamento. Uma vez chegada ao Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ), a pasta foi lavada à exaustão até um nível de condutividade constante ( $7,3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) e centrifugada. A pasta crua (Fig. 14) foi caracterizada ao nível das suas propriedades químicas básicas, estando estas apresentadas na Tabela 5.



Figura 14 – Fotografia da pasta crua de *E. globulus* depois de lavada.

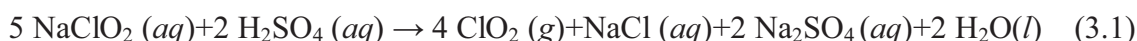
Tabela 5 – Caracterização química da pasta crua utilizada nos ensaios laboratoriais.

Pasta crua	
Humidade (%)	68,6
Índice kappa	13,3
Viscosidade intrínseca ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1190
Brancura (% ISO)	37,7
HexA (mmol/kg)	40,7
Metais (mg/kg)	
Fe	4,6
Cu	4,2
Ca	330
Mn	12,0
Mg	62,8

## 3.2. Sequências de branqueamento

### 3.2.1. Preparação do dióxido de cloro

O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) usado neste trabalho foi produzido em laboratório por reacção entre o clorito de sódio (solução  $\text{NaClO}_2$  110 g/500 mL) e o ácido sulfúrico (solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 M; 160 mL), segundo a reacção apresentada em seguida:



Na Fig. 15, encontra-se ilustrada a montagem experimental usada para a produção de  $\text{ClO}_2$ .

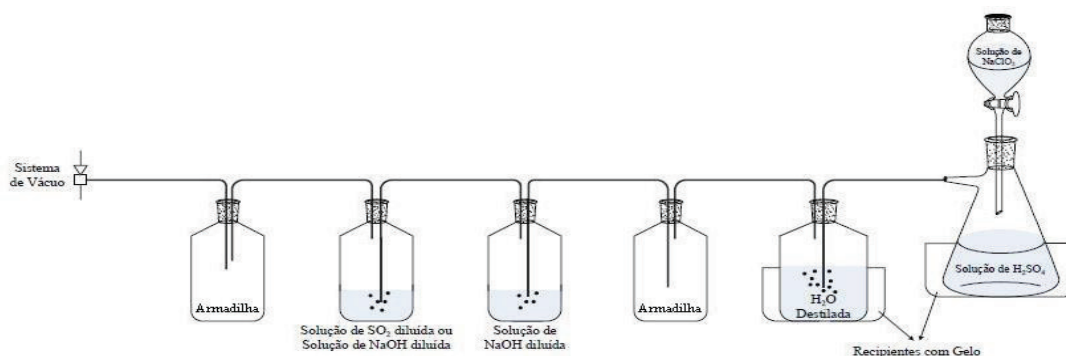


Figura 15 – Montagem experimental usada para a produção de dióxido de cloro.

Seguindo o procedimento laboratorial (I-DT/DIT-51/90) introduz-se a solução de clorito de sódio na ampola de decantação. Seguidamente, a solução anterior é adicionada gota a gota à solução de ácido sulfúrico contida no *kitasato*, havendo assim a formação de dióxido de cloro gasoso que é continuamente removido do *kitasato* através de uma corrente de ar. Esta corrente de ar é produzida por vácuo no final de um conjunto de cinco frascos lavadores colocados em série. O dióxido de cloro é solubilizado em 2 L de água destilada fria contida no primeiro frasco, no entanto, o dióxido de cloro não solubilizado é retido nos restantes quatro frascos. A fim de se evitar a existência de concentrações elevadas de dióxido de cloro gasoso, no recipiente de reacção, adiciona-se de forma controlada a solução de clorito de sódio ao meio reaccional. O vácuo é regulado manualmente de modo a garantir um borbulhamento ligeiro, mas constante, dentro do recipiente onde o dióxido de cloro é solubilizado. No final, a solução de dióxido de cloro preparada é guardada num frasco escuro no frigorífico.

A solução aquosa de dióxido de cloro é titulada de acordo com procedimento (I-DT/DIT-53-90) descrito a seguir. Mede-se um determinado volume de amostra,  $V$ , e dilui-se com água destilada. Posteriormente adicionam-se 25 mL de iodeto de potássio a 10% e uma quantidade de tampão de borato (pH=8,3), que se verifique apropriada para a reacção ocorrer em meio neutro, ocorrendo as seguintes reacções:



O iodo libertado (reacções 3.3 e 3.4) é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio (0,05 M) utilizando o cozimento de amido como indicador. O volume de tiosulfato consumido é designado por  $V_1$ . Adiciona-se ácido clorídrico (2 M) à solução até o pH ficar abaixo de 2,0 e ocorre a seguinte reacção:



O iodo libertado é titulado com a solução de tiosulfato e o volume gasto denomina-se  $V_2$ . No tratamento dos resultados têm que ser considerados dois casos distintos:

➤ **Caso 1)** A solução de dióxido de cloro não contém cloro:  $4 \times V_1 \leq V_2$

Então a concentração de dióxido de cloro, expressa em g/L, é calculada recorrendo à equação:

$$[\text{ClO}_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times V_1}{V} \quad (\text{como cloro activo}) \quad (3.6)$$

➤ **Caso 2)** A solução de dióxido de cloro contém cloro:  $V_1 > V_2/4$

Então a concentração de dióxido de cloro, expressas em g/L, é calculada utilizando a expressão:

$$[\text{ClO}_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times V_2}{4 \times V} \quad (\text{como cloro activo}) \quad (3.7)$$

Nas expressões anteriores, M corresponde à molaridade da solução de tiosulfato de sódio, V ao volume da amostra (mL) e  $V_1$  e  $V_2$  ao volume de tiosulfato consumido em cada ponto de equivalência (mL).

### 3.2.2. Sequências de branqueamento realizadas

Neste trabalho a adoptou-se como referência a sequência de branqueamento ECF de cinco estágios  $D_0E_1D_1E_2D_2$ , a qual foi realizada segundo um procedimento interno do RAIZ. As condições operatórias utilizadas na sequência de referência estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro (D) e de extracção alcalina (E) na sequência de referência.**

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (%)		
			$\text{ClO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	NaOH
$D_0$	50	25	2,1	0,0005	---
$E_1$	70	120	---	---	2,1
$D_1$	70	240	2,1	0,0005	---
$E_2$	70	120	---	---	0,6
$D_2$	70	240	1,0	---	---

Uma vez que o objectivo deste trabalho se centra na avaliação da influência de um estágio  $D_{HT}$  na branqueabilidade das pastas cruas de *Eucalyptus globulus*, entende-se que numa primeira etapa seja realizado o estágio  $D_{HT}$ . Este estágio foi realizado para duas temperaturas (80 e 95 °C), dois pH's (2,0 e 3,0), quatro tempos de reacção (25, 60, 120 e 180 min) e factor kappa constante.

Após todos os estágios, a pasta foi lavada com água ultra-pura, na proporção de quinze vezes o peso seco da pasta e, em seguida submetida a um estágio de extracção alcalina. As condições operatórias estão descritas na Tabela 7.

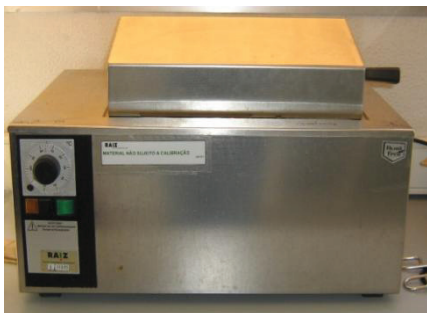
**Tabela 7 – Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro a alta temperatura ( $D_{HT}$ ) e de extracção alcalina ( $E_1$ ).**

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	Carga (%)		
				$ClO_2$	$H_2SO_4$	NaOH
$D_{HT}$	80	25	2,0	2,1	0,0075	---
		60				---
		120				---
		180				---
$E_1$	70	120	---	---	---	2,1
$D_{HT}$	80	25	3,0	2,1	0,0025	---
		60				---
		120				---
		180				---
$E_1$	70	120	---	---	---	2,1
$D_{HT}$	95	25	2,0	2,1	0,0075	---
		60				---
		120				---
		180				---
$E_1$	70	120	---	---	---	2,1
$D_{HT}$	95	25	3,0	2,1	0,0025	---
		60				---
		120				---
		180				---
$E_1$	70	120	---	---	---	2,1

O procedimento experimental do estágio  $D_{HT}$  (estágio de deslenhificação) é idêntico ao dos estágios  $D_1$  e  $D_2$  (estágios de aumento de brancura), assim sendo a parte experimental é descrita a seguir de forma genérica.

Todos os estágios de branqueamento foram efectuados em sacos de plástico a uma consistência de 10% e os ensaios decorreram em banhos termostatizados (Fig 16). Inicialmente titula-se a solução de dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) para determinar-se a sua concentração. Depois, pesa-se, para um saco de plástico, a massa de pasta correspondente às 100 g de pasta seca. O teor seco da pasta foi previamente determinado de acordo com a norma NP EN 20638-1994. Introduce-se o saco de plástico com a pasta no banho termostatizado à temperatura de realização do ensaio durante alguns minutos para que a pasta atinja a temperatura de reacção. Determinam-se os volumes de água ultra-pura e de dióxido de cloro a adicionar à pasta de forma a obter uma consistência de 10%. De seguida, retira-se a pasta do banho e humedece-se com

um pouco de água medida anteriormente. Homogeneiza-se muito bem e faz-se a leitura do pH da mistura. Com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M acidifica-se a pasta para o pH pretendido. Mede-se o  $\text{ClO}_2$  a adicionar à pasta e mistura-se na restante água juntando a solução a pasta. Fecha-se bem o saco e homogeneiza-se muito bem a mistura. Coloca-se o saco com a mistura no banho termostatzado, tal como ilustra a Fig 17.



**Figura 16 – Banho termostatzado.**



**Figura 17 – Interior do banho termostatzado, com o saco plástico.**

Quando o tempo de reacção termina a mistura é filtrada, tendo o cuidado de guardar o filtrado num frasco fechado e ao abrigo da luz, para posteriormente determinar o cloro residual e ler pH final. A amostra de pasta recolhida é lavada com água ultra-pura a  $35 \pm 5$  °C, com uma quantidade de cerca de quinze vezes o peso seco da pasta. A amostra é esfarelada, colocada num saco de plástico e guardada no frigorífico para posterior caracterização.

Em cada sequência ( $\text{D}_{\text{HT}}\text{E}_1\text{D}_1\text{E}_2\text{D}_2$ ) realizada neste trabalho foram efectuadas duas lavagens alcalinas,  $\text{E}_1$  e  $\text{E}_2$ , que têm como objectivo remover alguma lenhina oxidada nos estágios anteriores. Em seguida descreve-se o seu procedimento. Inicialmente, coloca-se a pasta proveniente do estágio anterior num saco de plástico e pesa-se. De seguida fecha-se o saco e coloca-se no banho termostatzado durante alguns minutos para atingir a temperatura de reacção ( $T = 70$  °C). Mede-se a água e o hidróxido de sódio necessários para o ensaio, misturam-se e adicionam-se à pasta. Fecha-se bem o saco e homogeneiza-se muito bem a mistura. Coloca-se o saco com a mistura no banho termostatzado durante 120 min. Quando o tempo de reacção termina filtra-se a mistura, guarda-se o filtrado num frasco fechado e ao abrigo da luz, para posteriormente se efectuar a leitura do pH final. A amostra de pasta recolhida é lavada com água ultra-pura a  $35 \pm 5$  °C, com uma quantidade de cerca de quinze vezes o peso seco da pasta. A amostra é esfarelada, colocada num saco de plástico e guardada no frigorífico para posterior caracterização.

Numa segunda etapa foram concluídas algumas das sequências já inicializadas na primeira etapa, ou seja, foram realizados os estágios D<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>. Na tabela 8, estão identificadas as sequências e descrevem-se as condições operatórias.

**Tabela 8 – Condições operatórias de todos os estágios das sequências de branqueamento.**

Sequência	Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	Carga (%)		
					ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
<b>I</b>	D <sub>HT</sub>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>2,0</b>	2,1	0,0075	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	2,0	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---
<b>II</b>	D <sub>HT</sub>	<b>80</b>	<b>180</b>	<b>2,0</b>	2,1	0,0075	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	1,4	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,6	---	---
<b>III</b>	D <sub>HT</sub>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>3,0</b>	2,1	0,0025	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	2,1	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---
<b>IV</b>	D <sub>HT</sub>	<b>80</b>	<b>180</b>	<b>3,0</b>	2,1	0,0025	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	1,4	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,5	---	---
<b>V</b>	D <sub>HT</sub>	<b>95</b>	<b>25</b>	<b>2,0</b>	2,1	0,0075	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	2,0	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---
<b>VI</b>	D <sub>HT</sub>	<b>95</b>	<b>180</b>	<b>2,0</b>	2,1	0,0075	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	1,2	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---
<b>VII</b>	D <sub>HT</sub>	<b>95</b>	<b>25</b>	<b>3,0</b>	2,1	0,0025	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	2,0	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---
<b>VIII</b>	D <sub>HT</sub>	<b>95</b>	<b>180</b>	<b>3,0</b>	2,1	0,0025	---
	E <sub>1</sub>	70	120	---	---	---	2,1
	D <sub>1</sub>	70	240	---	1,4	0,0005	---
	E <sub>2</sub>	70	120	---	---	---	0,6
	D <sub>2</sub>	70	240	---	1,3	---	---



Na Fig. 18, encontram-se as fotografias de uma sequência ( $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$ ) laboratorial de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura.



Figura 18 – Sequência laboratorial de branqueamento com dióxido de cloro a alta temperatura.

### 3.3. Propriedades químicas das pastas

#### 3.3.1. *Determinação da humidade das pastas*

Para a determinação da humidade da pasta é necessário primeiramente conhecer-se o seu teor de matéria seca. Este define-se como a relação entre a massa de uma determinada amostra após a secagem até massa constante, à temperatura de  $105 \pm 2$  °C, e a sua massa no momento da colheita (massa húmida). As determinações dos respectivos teores de matéria seca das várias amostras de pasta foram realizadas segundo o procedimento descrito na norma NP EN 20638-1994. Para tal, foram pesadas cerca de 3 g de cada amostra obtida e colocadas na estufa a 105 °C por um período compreendido entre 3 a 16 h. Após serem retiradas da estufa as amostras são colocadas num excicador para arrefecimento, sendo depois pesadas.

### **3.3.2. Determinação do índice kappa**

O índice kappa dá uma indicação do grau de deslenhificação da pasta, bem como a maior ou menor facilidade do seu branqueamento e define-se como o volume de permanganato de potássio 0,02 M consumido, em meio ácido, para oxidar compostos que possuem estruturas insaturadas existentes na pasta.

A determinação do índice kappa da pasta crua foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma NP 3186:1995, de seguida referem-se os aspectos mais importantes a considerar durante a sua realização. Este método aplica-se a todos os tipos de pastas não branqueadas obtidas com rendimento inferior a cerca de 60% (massa/massa). Desintegrou-se 3 g (peso seco) de pasta em água destilada (500 mL) até completo desaparecimento de feixes e aglomerados de fibras, à temperatura de  $25,0 \pm 0,2$  °C; adicionou-se água destilada até perfazer um volume de 790 mL e, simultaneamente, lavou-se o desintegrador. À suspensão de pasta foi adicionada a mistura composta por 100 mL de solução padronizada de  $\text{KMnO}_4$  0,02 M e 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M à temperatura de 25,0 °C. Perfêz-se o volume até 1000 mL com água destilada. Após 10 min exactos, a reacção foi interrompida por adição de 20 mL KI 0,1 M e o iodo livre foi titulado com solução padronizada  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,2 M em presença de cozimento de amido. Realizou-se também um ensaio em branco nas mesmas condições do anterior. A quantidade de pasta utilizada deve ser a necessária para originar um consumo de 50% do volume total de permanganato de potássio adicionado. Sempre que isto não acontece, o volume final calculado é corrigido para um consumo de 50% utilizando um parâmetro disponível na norma.

### **3.3.3. Determinação do índice micro-kappa**

O método referido para a determinação do índice kappa aplica-se também a pastas semibranqueadas, sendo que neste caso é denominado por índice micro-kappa. O índice micro-kappa é a medida do grau de deslenhificação de uma pasta de fraco teor de lenhina, permitindo caracterizar a eficácia de uma fase qualquer de um processo de branqueamento ou deslenhificação com clorito.

A determinação do índice micro-kappa das pastas semibranqueadas foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma AFNOR T nº 12-019. De seguida referem-se os aspectos mais importantes a considerar durante a sua realização. Tal como

para o índice kappa, a amostra deve consumir cerca de 50% do permanganato de potássio adicionado à pasta. Desintegrou-se 1 g (peso seco) de pasta em água destilada (150 mL) à temperatura de  $25,0 \pm 0,2$  °C e agitou-se até completa desintegração. À suspensão de pasta foi adicionada a mistura composta por 20 mL de solução padronizada de  $\text{KMnO}_4$  0,01 M e 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M à temperatura de 25,0 °C. Perfez-se o volume até 200 mL com água destilada. Após 10 min exactos, a reacção foi interrompida por adição de 10 mL KI 0,1 M e o iodo livre foi titulado com solução padronizada  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,05 M em presença de cozimento de amido. Realizou-se também um ensaio em branco nas mesmas condições do anterior.

#### **3.3.4. Viscosidade intrínseca das pastas**

A viscosidade traduz o grau de degradação ou despolimerização da celulose, sendo portanto uma característica da pasta que é imprescindível determinar. Esta foi determinada segundo a norma ISO 5351:2004. Neste método, a viscosidade é medida através da comparação do tempo de escoamento de uma solução de pasta celulósica através de um capilar de um viscosímetro, com o tempo de escoamento do solvente puro. O solvente mais usado para esse fim é a cupri-etilenodiamina, CED, que consiste num complexo de cobre com uma amina. Antes de proceder às medições do tempo de escoamento no viscosímetro foi necessário desintegrar a pasta em água destilada durante cerca de 30 min. Após este tempo, a suspensão de pasta foi solubilizada na solução de CED, deixando a mistura resultante em agitação (sem ar) durante aproximadamente 30 min. A viscosidade intrínseca de uma solução é o valor da viscosidade da solução extrapolado para uma concentração igual a zero da amostra e é calculada a partir da equação de Martin:  $\eta_{sp} / C = [\eta] \exp (K.[\eta].C)$ . A viscosidade específica,  $\eta_{sp}$ , é dada por:  $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$  onde  $\eta$  e  $\eta_0$  é a viscosidade da solução e do solvente, respectivamente. C é a concentração da pasta dissolvida e K é uma constante empírica que assume um valor igual a 0,13 para o sistema celulose-CED.

#### **3.3.5. Análise de metais na pasta após os estágios $E_1$ e $D_2$**

A análise de metais foi realizada segundo a norma T 266 om-02 e em seguida descrevem-se os aspectos mais importantes. Inicialmente foi determinado o teor seco de

cada amostra segundo a norma NP EN 20638-1994 mas usando cadinhos de platina. Em seguida os cadinhos com as amostras foram colocados na mufla a  $525 \pm 25$  °C durante cerca de 3 h para que se formassem cinzas. As cinzas depois de retiradas da mufla e arrefecidas foram digeridas com 2 mL de HCL, 6 M num banho a 100 °C e a solução resultante foi filtrada para balões de 50 mL. Posteriormente foram injectadas as amostras num IPC (*Inductively coupled plasma*), para a determinação do conteúdo de ferro, cobre, cálcio, magnésio e manganês.

### **3.3.6. *Análise do OX na pasta branca (D<sub>2</sub>)***

O cloro orgânico (OX) presente nas pastas brancas foi determinado segundo a norma ISO 11480:1997. Inicialmente a amostra é extraída com ácido nítrico diluído. Em seguida determina-se o teor em cloro da amostra antes e depois da extracção por combustão a alta temperatura, sob determinadas condições num tubo de quartzo. Os gases de combustão fazem-se passar por uma solução electrolítica onde é absorvido o cloro agora na forma de ácido clorídrico e determinado por microcolometria.

### **3.3.7. *Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)***

Na hidrólise ácida os grupos ácidos hexenurónicos são selectivamente convertidos em ácido fórmico e derivados de furano (ácido 2-furóico e o ácido 5-formil-2-furano-carboxílico). A quantificação dos grupos HexA é baseada na quantificação dos derivados de furano formados através de espectroscopia UV. Este método permite hidrolisar 80-90% dos grupos HexA.

A análise dos HexA foi realizada segundo a norma C/6 da escola Hogskolan também referida no artigo <sup>[45]</sup>, no entanto foram feitas algumas alterações que estão descritas a seguir. Inicialmente foi preparada uma solução de formato de sódio 0,01M. Em seguida colocaram-se 0,5 g de pasta seca num tubo e adicionou-se 30 mL da solução anterior, após agitação o tubo foi colocado num banho de óleo durante 2 h à temperatura de 110 °C. Decorrido o tempo filtra-se a solução e coloca-se num balão de 250 mL. Por fim a solução é lida num espectróftometro Shimadzu UV nos comprimentos de onda de 245 nm e 480 nm. A quantidade de HexA em mmol/kg presente nas pastas foi determinada segundo a equação 3.8, onde A é a absorvância,  $\epsilon$  é

o coeficiente de absorção molar a 245 nm que é igual a  $8,7 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$  e  $m$  é a amostra de pasta seca em kg.

$$\text{HexA} = \frac{\frac{A_{245} - A_{480}}{\varepsilon \times m}}{4} \quad (3.8)$$

Na Fig. 19, encontra-se a montagem experimental usada para a determinação dos ácidos hexenurónicos.



Figura 19 – Montagem experimental usada na determinação dos HexA.

### 3.4. Aptidão papeleira

#### 3.4.1. Brancura

A brancura ISO corresponde ao factor de reflectância intrínseca da amostra, medido num comprimento de onda definido (normalmente na zona do visível). Na prática o que se mede é o factor de reflectância, que é a razão nas mesmas condições de iluminação, da radiação reflectida pela amostra e aquela que é reflectida por uma superfície padrão que reflecte perfeitamente a luz (geralmente óxido de magnésio). As medições da brancura foram realizadas segundo o procedimento descrito na norma ISO 2470:1999 e em seguida referem-se alguns dos aspectos mais relevantes.

A amostra a partir da qual se formam as 4 folhas de ensaio é composta por 2 g (peso seco) por cada folha. Depois de pesadas as 8 g (peso seco), estas foram desintegradas em 2 L de água destilada. Em seguida foi ajustado o pH da suspensão no intervalo 4,7-5,5, pois o pH afecta a brancura das pastas. Depois de bem agitada a suspensão anterior foi dividida em 4 porções de 500 mL cada, sendo estas filtradas num funil de büchner obtendo-se assim 4 folhas. Por fim as folhas foram prensadas numa prensa de discos durante 1 min e colocadas a secar à temperatura ambiente durante 2,5 a 4 h sem exposição à luz. Depois de secas as folhas foram prensadas novamente durante 30 seg para as tornar tão lisas quanto possível. Apenas no final de todo este procedimento é que foram feitas as leituras num comprimento de onda de 457 nm usando para isso um reflectómetro *Elrepho Lorentzen & Wettre*.

### 3.4.2. Reversão de brancura

Existem dois tipos de envelhecimento da pasta, o envelhecimento natural e o acelerado sendo que o último se pode realizar de duas formas: ou por exposição à luz ou por via térmica. O processo utilizado neste trabalho para promover o envelhecimento acelerado das pastas baseou-se na norma T 260 om-91, que consiste no tratamento térmico da pasta a 100 °C durante 1 h em condições de 100% de humidade relativa. O equipamento utilizado para o envelhecimento está ilustrado na Fig. 20.

A reversão de brancura pode ser quantificada como a perda de brancura em termos percentuais relativamente à brancura inicial da folha, após exposição ao processo de reversão húmida (equação 3.9).

$$\text{Reversão(\%)} = \frac{\text{Branc. antes da exposição} - \text{Branc. após a exposição}}{\text{Branc. antes da exposição}} \times 100 \quad (3.9)$$

A reversão da brancura pode ainda ser expressa em termos das suas propriedades de absorção, refração e dispersão de luz *Post-Color number (PC number)*. Quanto menor for o *PC number*, menor será o decréscimo na brancura da pasta após envelhecimento. Este pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\text{Pc number} = \left( \frac{K}{S} \text{ depois do envelhecimento} - \frac{K}{S} \text{ antes do envelhecimento} \right) \times 100 \quad (3.10)$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2 \times R} \quad (3.11)$$

A expressão anterior assenta na teoria de Kubelka-Munk, segundo a qual a fracção de luz reflectida por uma folha de papel pode ser calculada em função de duas propriedades básicas:

- Coeficiente específico de absorção,  $K$ , que mede a quantidade de luz que é absorvida e dado pelo produto do coeficiente de extinção molar pela concentração (relacionado com a lei de Beer).

- Coeficiente específico de dispersão,  $S$ , que depende da superfície livre da folha e da capacidade que esta possui de dispersar a luz, para além de a absorver ou transmitir.

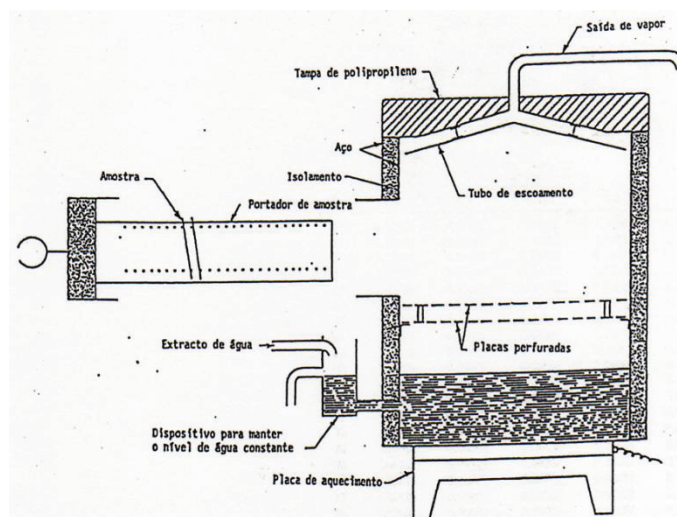


Figura 20 – Equipamento para o envelhecimento acelerado a 100 °C e 100% de humidade relativa.

### 3.4.3. Refinações

As pastas brancas produzidas foram sujeitas ao processo de refinação de acordo com a norma ISO 5264-2:1979 num refinador laboratorial do tipo PFI, para 4 níveis de rotação do mesmo (0, 1000, 2000 e 3000 rotações PFI) e a preparação das folhas laboratoriais foi realizada segundo a norma ISO 5269-1:1998. Todas as pastas refinadas foram avaliadas ao nível da drenabilidade da suspensão aquosa de pasta, medida pelo grau Schopper-Riegler (°SR) executado segundo a norma ISO 5267-1:1999.

As propriedades papeleiras das pastas foram realizadas de acordo com as normas que se apresentam na Tabela 9.



**Tabela 9 – Propriedades papeleiras medidas nas folhas laboratoriais, unidades, normas utilizadas e respectivos equipamentos.**

	Propriedades	Unidades	Norma	Equipamento
Estruturais	Gramagem	g/m <sup>2</sup>	ISO 5270:1:1998	Balança <i>Mettler</i> mod. PC 220
	Espessura	µm	NP EN 20534	Micrómetro <i>Lorentzen &amp; Wettre</i> mod. 51 D2
	Massa volúmica	g/cm <sup>3</sup>	NP EN 20534	-----
	Índice de mão	cm <sup>3</sup> /g	NP EN 20534	-----
	Resistência ao Ar Gurley	s/100 mL	ISO 5636-5:2003	<i>Lorentzen &amp; Wettre</i> <i>D 121</i>
	Rugosidade ao Ar Bendtsen	mL/min	ISO 8791-2:1990	<i>Lorentzen &amp; Wettre Bendtsen</i> <i>mod. 114</i>
Ópticas	Opacidade	%	ISO 2471: 2008	Reflectómetro <i>Elrepho</i> <i>Lorentzen &amp; Wettre</i>
	Coefficiente Específico de Dispersão de Luz (CEDL)	m <sup>2</sup> /kg	ISO 9416: 2009	Reflectómetro <i>Elrepho</i> <i>Lorentzen &amp; Wettre</i>
De resistência mecânica	Índice de tracção	N.m/g	ISO 1924-2:2008	<i>Alwetron TH1, Lorentzen &amp; Wettre 65 F</i>
	Índice de rasgamento	mN.m <sup>2</sup> /g	NP EN 21974:1995	<i>Lorentzen &amp; Wettre</i> <i>mod. 125</i>
	Índice de rebentamento	kPa.m <sup>2</sup> /g	ISO 2758:2001	<i>Burst-O-Matic, Lorentzen &amp; Wettre 04.BOM</i>
	Ligações internas (Scott)	J/m <sup>2</sup>	TAPPI UM 403	<i>Internal Bond tester</i> <i>mod. B</i>
	Alongamento	mm	NP EN 1924-2	<i>Alwetron TH1, Lorentzen &amp; Wettre 65 F</i>
	Rigidez à tracção (Stiffness)	kN/m	NP EN 1924-2	<i>Alwetron TH1, Lorentzen &amp; Wettre 65 F</i>
	Módulo de energia de Young	J/g	NP EN 1924-2	<i>Alwetron TH1, Lorentzen &amp; Wettre 65 F</i>
	Zero Span Seco	km	T 231 cm-96	Troubleshooter
	Zero Span Húmido	km	T 273 pm-95	Troubleshooter



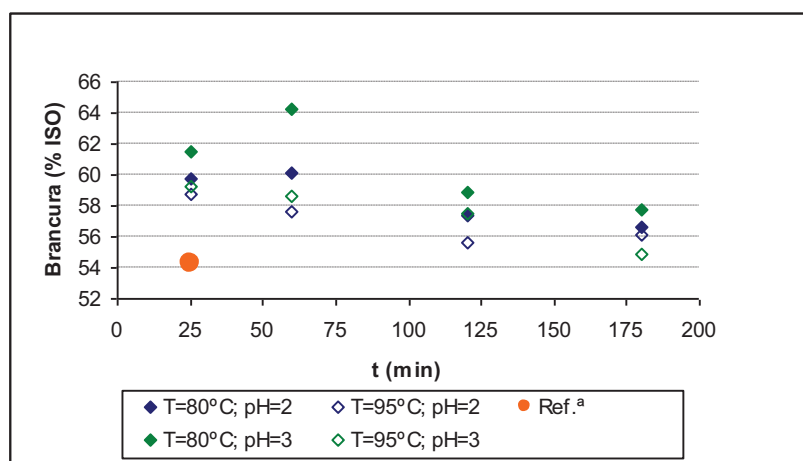
### 3.5. Filtrados

As amostras líquidas recolhidas durante os estágios  $D_{HT}$ ,  $D_1$  e  $D_2$  de branqueamento foram analisadas em termos de cloro residual, segundo procedimento I-DT/DIT-02/89. A leitura dos valores de pH dos filtrados ao longo dos 5 estágios de branqueamento foi efectuada num medidor de pH, *METROHM 632 pH-meter*. A análise dos AOX (Halogéneos orgânicos adsorvidos) foi realizada segundo a norma ISO 9562. Para tal o filtrado de  $D_{HT}$  foi diluído 500 vezes e o de  $E_1$  foi diluído 100 vezes. Segundo o método, a amostra é acidificada com ácido nítrico e os seus constituintes orgânicos são absorvidos em carvão activado, quer por agitação quer por coluna de adsorção. Os iões inorgânicos contendo cloro são substituídos pelos iões nitrato. O carvão activado é incinerado com oxigénio num tubo de quartzo à temperatura de 1000 °C. O ácido nítrico formado é adsorvido no electrólito e titulado por titulação microcolométrica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Efeito da temperatura e do tempo no estágio $D_{HT}$

Para estudar a influência do estágio  $D_{HT}$  na branqueabilidade das pastas cruas de *E. globulus* efectuaram-se quatro séries de ensaios, duas a 80 °C e duas a 95 °C, onde se variou o tempo de reacção e o pH mantendo-se constante a carga de reagentes. O aumento da temperatura de 50 °C (estágio convencional  $D_0$ ), para 80 °C e 95 °C permite analisar o efeito do aumento da temperatura na brancura da pasta obtida no estágio  $D_{HT}$ . O perfil de brancura da pasta para as quatro séries e para a pasta de referência ilustra-se na Fig. 21.



**Figura 21** – Perfil de brancura das pastas após os estágios  $D_{HT}E_1$  em função do tempo de reacção no estágio  $D_{HT}$ .

Quando comparadas as séries realizadas com a referência verifica-se um aumento de brancura das pastas. No entanto, através da Figura anterior é evidente que ocorre uma perda de brancura das pastas para todas as séries com o aumento do tempo. Segundo Uchida <sup>[42]</sup>, esta perda deve-se à formação de estruturas cromóforas do tipo estilbeno na lenhina residual com novos grupos OH fenólicos. Uma vez que o dióxido de cloro reage com as unidades fenólicas da lenhina, pode supor-se que estas novas estruturas irão ser removidas nos estágios D a jusante. Por outro lado, em temperaturas elevadas os HexA degradam-se formando estruturas cromóforas do tipo quinonas.

No que respeita ao índice micro-kappa das pastas, a Fig. 22 ilustra o perfil obtido para as quatro séries realizadas. A partir desta pode-se constatar que as estruturas

presentes na pasta, e passíveis de serem oxidadas pelo permanganato de potássio, vão diminuindo ao longo do tempo.

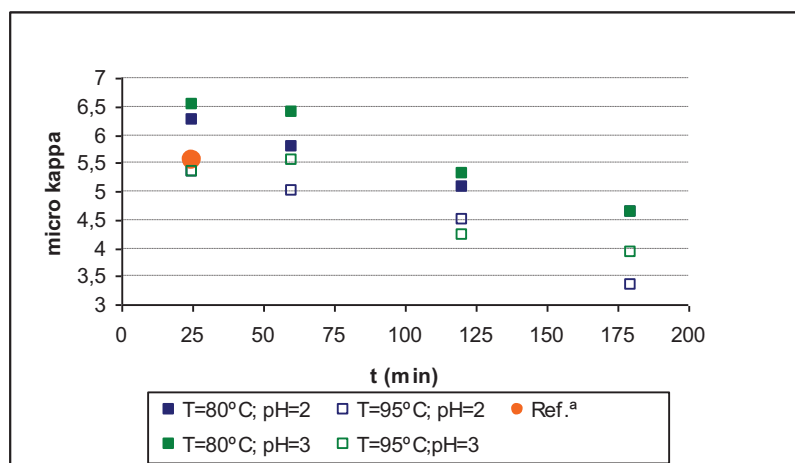


Figura 22 – Perfil do índice micro-kappa das pastas após os estágios  $D_{HT}E_1$  em função do tempo de reacção no estágio  $D_{HT}$ .

Dado que é conhecida a interferência de compostos, como o ácido hexenurónico e outras estruturas contendo grupos carbonilo e duplas ligações, na determinação do índice kappa, optou-se por determinar para as duas séries com o mesmo pH o teor de HexA nas pastas. Os resultados obtidos, referentes ao teor de HexA nas pastas após os estágios  $D_{HT}E_1$  encontram-se na Fig. 23.

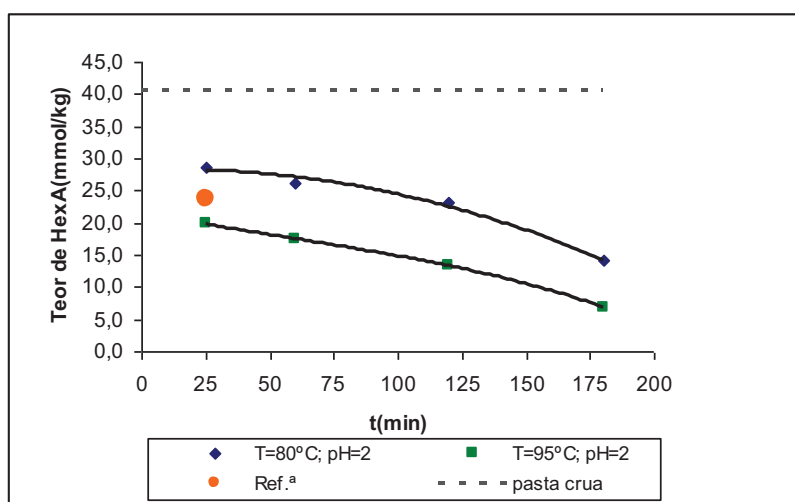


Figura 23 – Perfil do teor de HexA nas pastas após os estágios  $D_{HT}E_1$  em função do tempo de reacção no estágio  $D_{HT}$ .

A variação do teor de HexA com o tempo de reacção exhibe um perfil semelhante para as duas temperaturas, no entanto o decréscimo para 95 °C é mais acentuado. Os resultados obtidos evidenciam o efeito positivo do aumento da temperatura associado a tempos de reacção elevados na degradação dos HexA, o que confirma os resultados

obtidos por diversos autores relativamente ao estágio  $D_{HT}$  [32, 35, 43]. A Fig. 24 evidência que existe uma relação entre o teor de HexA presentes nas pastas e o índice micro-kappa, ou seja, quanto menor o teor de HexA menor o índice micro-kappa.

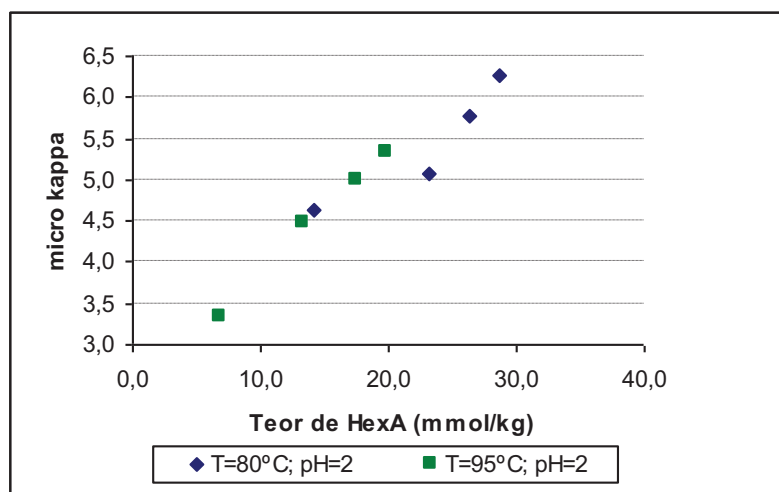


Figura 24 – Índice Micro-kappa em função do teor de HexA obtidos nas pastas após os estágios  $D_{HT}E_1$ .

Fazendo a conjugação dos resultados apresentados nas Figs. 22 e 23, e sabendo que o índice micro-kappa indica o teor de lenhina residual ( $L_r$ ) na pasta e a quantidade de ácidos hexenurónicos (HexA), foi possível estimar a contribuição ( $k = L_r + 0,086\text{HexA}$ ) de cada um deles nos resultados obtidos para o índice micro-kappa para as duas temperaturas estudadas. As Figs. 25 e 26 ilustram a contribuição de cada um dos componentes referidos anteriormente nos valores de índice micro-kappa obtidos para as temperaturas de 80 e 95 °C respectivamente.

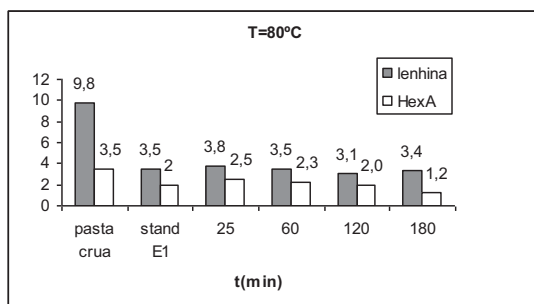


Figura 25 – Estimativa da contribuição do teor de lenhina residual e HexA para os valores de índice micro-kappa obtidos para  $T=80^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=2,0$  em função do tempo de reacção no estágio  $D_{HT}$ .

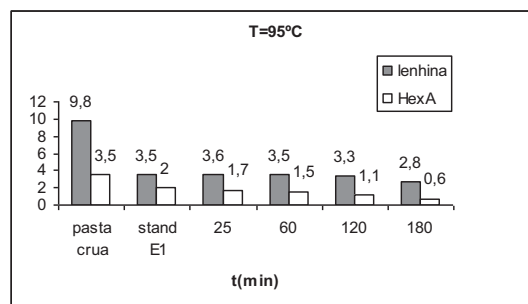


Figura 26 – Estimativa da contribuição do teor de lenhina residual e HexA para os valores de índice micro-kappa obtidos para  $T=95^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=2,0$  em função do tempo de reacção no estágio  $D_{HT}$ .

Através das Figs. 25 e 26, observa-se que a lenhina residual contribui em maior quantidade para o índice micro-kappa. Verifica-se também que com o aumento da

temperatura a contribuição dos HexA diminui, pois estes degradam-se em alta temperatura, enquanto que a contribuição da lenhina residual (obtida por estimativa) mantém-se praticamente constante. Isto indicia que a redução do índice micro-kappa das pastas, após o estágio  $D_{HT}$ , é determinada em grande medida pela redução do teor de HexA.

De todos os resultados apresentados anteriormente pode concluir-se que, sob o ponto de vista de redução do índice micro-kappa e do teor de HexA, que a melhor condição para realizar o estágio  $D_{HT}$  é 95 °C e 180 min.

## 4.2. Efeito do pH no estágio $D_{HT}$

Na Tabela 10 encontram-se os resultados que evidenciam o efeito do pH no primeiro estágio de branqueamento ( $D_{HT}$ ). Para pH=3,0 verifica-se uma maior brancura no estágio  $D_{HT}$  face ao estágio  $D_0$ , quando comparado com o pH=2,0, para os dois tempos de reacção estudados. Para tempos curtos (25 min) observou-se que o pH não influencia o índice micro-kappa. No entanto, para tempos longos (180 min) e temperaturas elevadas (95 °C) verifica-se uma redução do índice micro-kappa. A viscosidade da pasta aumentou ligeiramente com aumento do pH, o que confirma os resultados obtidos por Eiras e Colodette <sup>[32]</sup>.

**Tabela 10 – Efeito do pH no primeiro estágio de branqueamento ( $D_0$  e  $D_{HT}$ ).**

	50 °C		80 °C		80 °C		95 °C		95 °C	
	25min		25min		180min		25min		180min	
	$(D_0)$		$(D_{HT})$		$(D_{HT})$		$(D_{HT})$		$(D_{HT})$	
pH	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0
Índice micro kappa	5,5	6,3	6,5	4,6	4,6	5,3	5,3	3,3	3,9	
Brancura (% ISO)	54,2	59,8	61,5	56,7	57,8	58,8	59,3	56,1	54,8	
Viscosidade (mL/g)	-----	1090	1100	940	1020	1060	1110	950	960	

### 4.3. Avaliação das sequências globais de branqueamento

Uma vez que para pH=2,0 obtiveram-se melhores resultados, em termos da redução do índice micro-kappa em  $D_{HT}$ , do que para pH=3,0 optou-se por comparar apenas os resultados obtidos para pH=2,0 referentes às temperaturas de 80 e 95 °C e aos tempos de 25 e 180 min. Por este motivo, os resultados obtidos relativamente ao pH=3,0 foram colocados em anexo.

As condições de operação aplicadas na sequência de referência e nas sequências I, II, V e VI encontram-se nas Tabelas 6 e 8 respectivamente (secção 3.2). No entanto, e para facilitar a análise, as sequências I, II, V e VI vão ser substituídas pelas siglas T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180 respectivamente. A Tabela 11 apresenta o consumo global de dióxido de cloro (%) necessário para atingir uma brancura de 90% ISO, a reversão de brancura (%) e a viscosidade intrínseca das pastas para cada sequência.

**Tabela 11 – Consumo global de  $ClO_2$  necessário para atingir uma brancura de 90% ISO, reversão de brancura e viscosidade intrínseca para as várias sequências.**

	Ref. <sup>a</sup>	T80t25	T80t180	T95t25	T95t180
$ClO_2$ , $D_{HT}$ (%) <sup>(*)</sup>	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
$ClO_2$ , $D_1$ (%) <sup>(*)</sup>	2,1	2,0	1,4	2,0	1,2
$ClO_2$ , $D_2$ (%) <sup>(*)</sup>	0,8	1,2	1,4	1,2	1,2
Consumo global $ClO_2$ (%) <sup>(*)</sup>	5,0	5,3	4,9	5,3	4,5
$\Delta$ Consumo $ClO_2$ (%) <sup>(*)</sup>	---	+ 0,3	- 0,1	+ 0,3	- 0,5
Reversão de brancura (%) <sup>(**)</sup>	3,9	3,9	3,7	3,3	3,0
Viscosidade intrínseca (mL/g)	1030	1000	880	950	890

(\*) como cloro activo

(\*\*) expressa como a perda de brancura no estágio i-1 relativamente ao estágio i:  $(B_i - B_{i-1}) / B_i \cdot 100(\%)$

Os resultados apresentados na Tabela anterior mostram que para tempos de 25 min o consumo global de  $ClO_2$  é 6% superior quando comparado com o consumo da sequência de referência. Ao comparar a sequência T80t180 com a sequência de referência não se verifica uma diminuição significativa (apenas 2%) no consumo de  $ClO_2$ . No entanto, ao comparar-se a sequência T95t180 com a referência a redução no consumo de  $ClO_2$  já é superior (10%). Os resultados obtidos para a reversão de brancura mostram que um aumento da temperatura no estágio  $D_{HT}$  promove uma diminuição da reversão de brancura da pasta final. Eventualmente, estes resultados podem ser explicados pela redução do conteúdo de HexA nas pastas com o aumento da

temperatura (Fig. 21). O *PC number* é outro modo de medir a reversão de brancura obtida nas pastas branqueadas. A Fig. 27 evidencia o que já foi referido anteriormente.

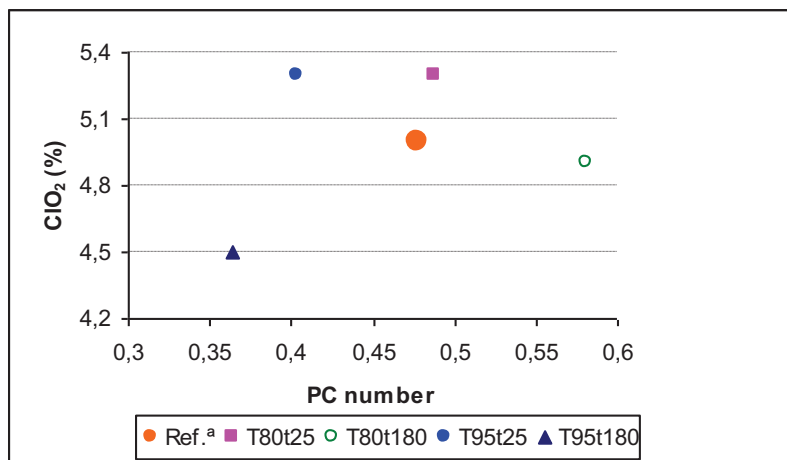


Figura 27 – Consumo global de ClO<sub>2</sub> (%) em função do *PC number* obtido para a sequência de referência e para as sequências (T80t25), (T80t180), (T95t25) e (T95t180).

Para avaliar o impacto que o aumento da temperatura e do tempo, no estágio D<sub>HT</sub>, têm na degradação dos polissacarídeos da pasta final determinou-se a sua viscosidade intrínseca. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 28.

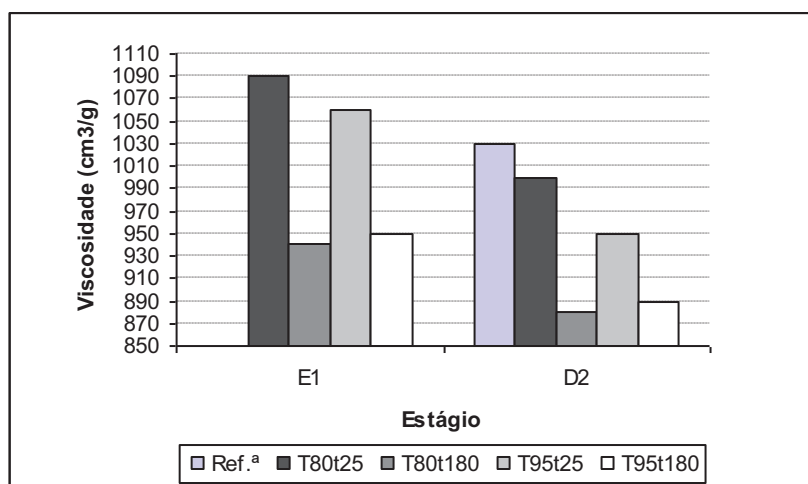


Figura 28 – Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios E<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> para as várias sequências.

Analisando os resultados, apresentados nesta Figura, verifica-se que nos estágios E<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> o aumento do tempo faz diminuir a viscosidade intrínseca das pastas (sequências T80t180 e T95t180). No entanto, o aumento da temperatura em D<sub>HT</sub>, face à sequência de referência, faz com que a diminuição da viscosidade seja mais acentuada, ou seja, um aumento significativo da temperatura no estágio D<sub>HT</sub> provocou alguma degradação dos polissacarídeos da pasta muito provavelmente por hidrólise ácida. As perdas de

viscosidade das quatro sequências, em termos de percentagem, face à sequência de referência são 3, 15, 8 e 14% para as sequências T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180, respectivamente. Eiras e Colodette<sup>[32]</sup> obtiveram uma perda de viscosidade de cerca de 14% para a sequência D<sub>HT</sub>EopD a qual consideraram ainda aceitável.

Nas Figs. 29, 30, 31, 32 e 33 apresentam-se os resultados obtidos para os teores de metais em estudo, Ca, Mg, Mn, Fe e Cu respectivamente.

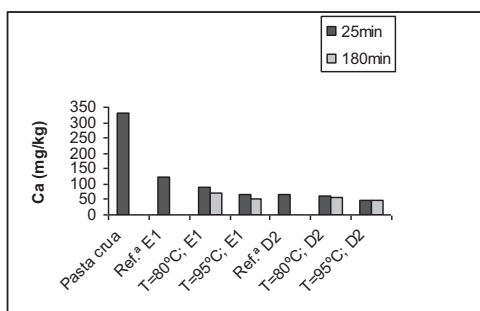


Figura 29 – Teor de Ca (mg/kg) obtido nas várias pastas.

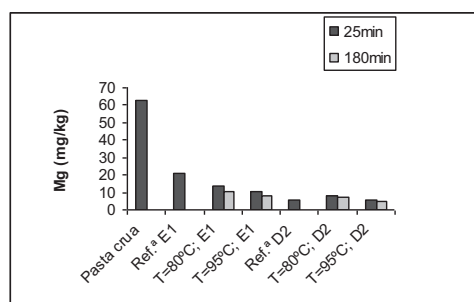


Figura 30 – Teor de Mg (mg/kg) obtido nas várias pastas.

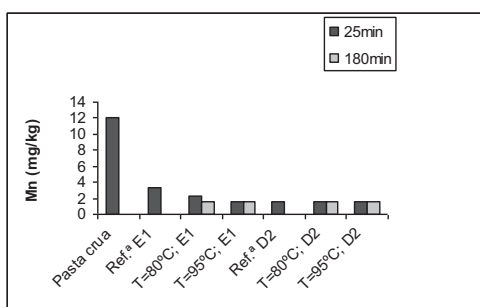


Figura 31 – Teor de Mn (mg/kg) obtido nas várias pastas.

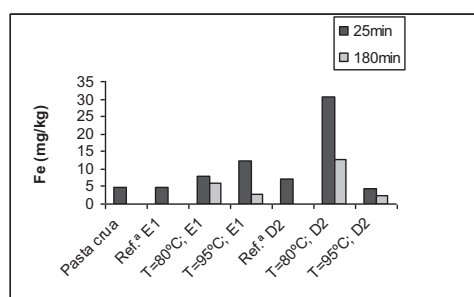


Figura 32 – Teor de Fe (mg/kg) obtido nas várias pastas.

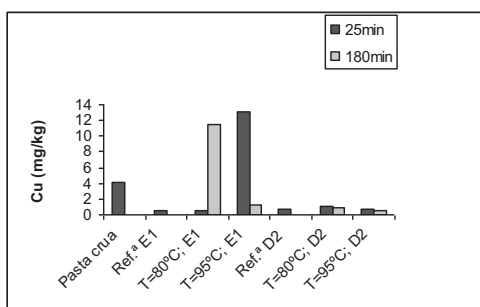


Figura 33 – Teor de Cu (mg/kg) obtido nas várias pastas.

Pela análise das Figs. 29 a 31 observa-se que o estágio D<sub>HT</sub> é eficiente na remoção de cálcio, magnésio e manganês quando comparado com a pasta crua e em menor medida com a sequência de referência. Tal facto não se pode observar relativamente ao ferro e ao cobre uma vez que os resultados obtidos são aleatórios (Figs. 32 e 33). Apesar de se ter conhecimento de que o ferro e o cobre podem ter impacto na



reversão de brancura, uma vez que estes complexam com os ácidos provenientes da hidrólise ácida dos HexA conferindo cor a pasta, neste estudo os resultados obtidos não mostram nenhuma relação entre o teor de ferro e cobre com a reversão de brancura.

Durante o processo de branqueamento, o teor de compostos halogenados (neste caso compostos organoclorados) diminui em função da degradação contínua da lenhina residual. A quantidade de compostos organoclorados (expressa como cloro orgânico) obtida depois do processo de branqueamento é função da quantidade de  $\text{ClO}_2$  utilizada. Na Tabela 12 encontram-se as quantidades de cloro orgânico obtido nas pastas para as várias sequências.

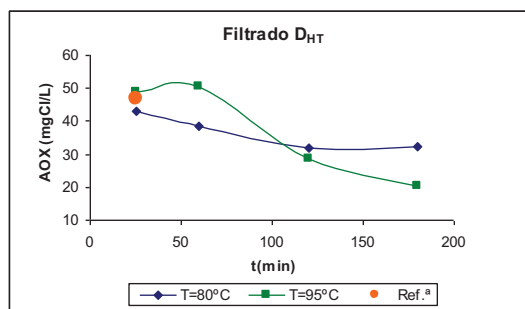
**Tabela 12 – Percentagem de dióxido de cloro adicionado e consumido no estágio D<sub>2</sub> e quantidade de cloro orgânico (OX) obtido para a sequência de referência e para as sequências T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180.**

	Ref. <sup>a</sup>	T80t25	T80t180	T95t25	T95t180
<b>Adição <math>\text{ClO}_2</math>, D<sub>2</sub> (%)</b> <sup>(*)</sup>	1,0	1,3	1,6	1,3	1,3
<b>Consumo <math>\text{ClO}_2</math>, D<sub>2</sub> (%)</b> <sup>(*)</sup>	0,8	1,2	1,4	1,2	1,2
<b>OX (mg/kg)</b>	248	248	199	232	144

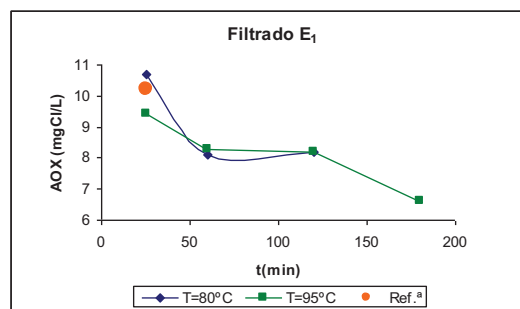
<sup>(\*)</sup> como cloro activo

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12 verifica-se uma redução na formação do OX de 20 e 42% para as sequências T80t180 e T95t180 respectivamente. Portanto, o aumento da temperatura de 50 °C (D<sub>0</sub>) para 95 °C (D<sub>HT</sub>) provoca uma forte redução do OX na pasta, para tempos de reacção de 180 min. O mesmo não se verifica para tempos de reacção de 25 min (sequências T80t25 e T95t25). Eiras e Colodette <sup>[32]</sup> obtiveram uma redução de 13% do OX na pasta da sequência D<sub>HT</sub>EopD e explicam que esta redução se deve ao tempo de reacção longo e temperatura elevada utilizados durante o branqueamento, uma vez que estas condições favorecem a decomposição de organoclorados e a eliminação dos HexA da pasta por hidrólise ácida no estágio D<sub>HT</sub>.

Como se sabe, durante o branqueamento da pasta com dióxido de cloro para além de se formarem compostos organoclorados na pasta (OX) também se formam compostos organoclorados nos efluentes (AOX). Segundo Lachenal <sup>[37]</sup> a reacção do  $\text{ClO}_2$  com a lenhina conduz à formação *in-situ* de HOCl e clorito. Parte do ácido hipocloroso que não reage com o clorito está disponível para reagir com a lenhina e formar AOX. Nas Figs 34 e 35 apresentam-se os resultados para as quantidades de AOX obtidas nos filtrados de D<sub>HT</sub> e E<sub>1</sub> para pH=2,0.



**Figura 34 – Quantidade de AOX (mgCl/L) obtida nos filtrados de D<sub>HT</sub> em função da temperatura e do tempo de reacção no estágio D<sub>HT</sub>.**



**Figura 35 – Quantidade de AOX (mgCl/L) obtida nos filtrados de E<sub>1</sub> em função da temperatura e do tempo de reacção no estágio D<sub>HT</sub>.**

Através da Fig. 34 verifica-se uma redução dos AOX com o aumento do tempo, sendo essa redução de 15 e 58% para as temperaturas de 80 e 95 °C respectivamente, no estágio D<sub>HT</sub>. No primeiro estágio de extracção alcalina E<sub>1</sub> (Fig. 35) também se verifica uma redução acentuada da quantidade de AOX. Este facto pode ser explicado pela hidrólise ácida dos HexA que também são fontes de formação de AOX. Eiras e Colodette <sup>[32]</sup> obtiveram uma redução de 36% de AOX com a sequência D<sub>HT</sub>EopD, sendo esta redução explicada pelas razões já referidas anteriormente para a redução do OX na pasta.

#### 4.4. Análise das propriedades papelarias

Com o objectivo de testar a aptidão das pastas brancas produzidas, estas foram submetidas a um processo de refinação. A refinação é um tratamento mecânico a que se submete às fibras em meio aquoso de modo a potenciar as suas propriedades papelarias. Este processo resulta no intumescimento (retenção de água nas fibras) das fibras e na fibrilação interna e externa, com formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidróxilo da celulose e das hemiceluloses. A refinação também provoca o corte das fibras levando à formação de finos.

As pastas brancas T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180 foram refinadas para vários níveis de rotação do refinador PFI (0, 1000, 2000 e 3000 rotações PFI) e avaliadas em termos da sua drenabilidade, medida através do grau de Schopper Riegler (°SR). Na Fig. 36, estão apresentadas as curvas de refinação das pastas.

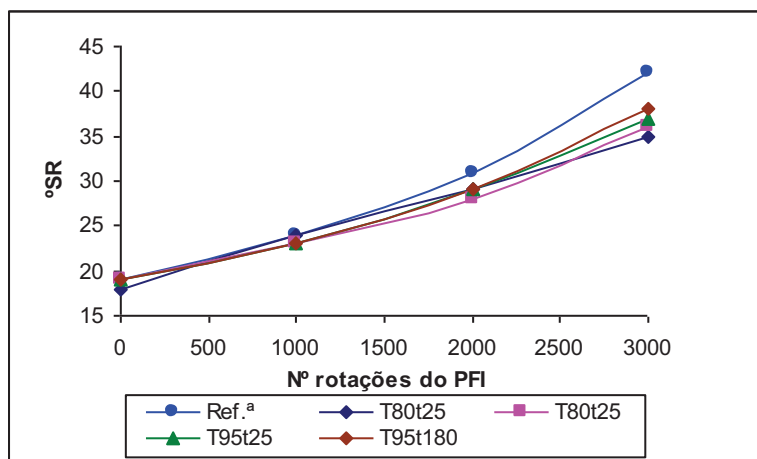


Figura 36 – Desenvolvimento do grau de refinação (°SR) das pastas brancas em função do nº de rotações do PFI.

Analisando a Fig. 36, verifica-se que as pastas branqueadas, usando o estágio  $D_{HT}$ , possuem tendencialmente menores refinabilidades, ou seja, para a mesma energia de refinação apresentam uma maior drenabilidade (menor °SR). A dificuldade que as pastas (T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180) apresentam no desenvolvimento das características de drenabilidade é atribuída a uma menor retenção de xilanas na pasta, eventualmente promovida pela hidrólise ácida das pastas no estágio  $D_{HT}$ . O carácter fortemente hidrofílico, fornecido pelos grupos hidróxilo e carboxilo, e amorfo das xilanas potenciam a capacidade da fibra em absorver água (intumescimento). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Eiras e Colodette <sup>[32]</sup> a partir dos quais concluíram que a menor refinabilidade da sequência ( $D_{HT}EopD$ ) face à sequência ( $DEopD$ ) era devida ao seu menor conteúdo de xilanas (menos cerca de 2%). Para °SR constante (Figura 37), verifica-se o que foi referido anteriormente, uma vez que houve necessidade de se fornecer mais energia (aumentando o número de rotações) para se atingir o mesmo °SR.

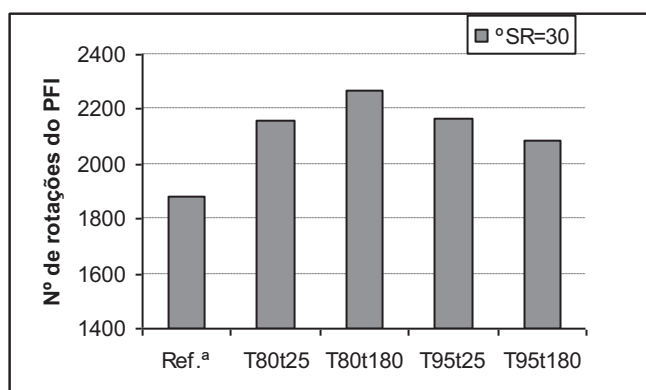
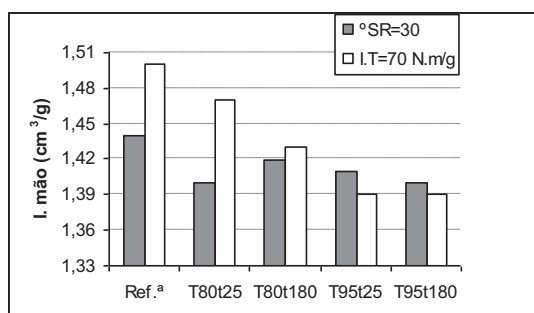
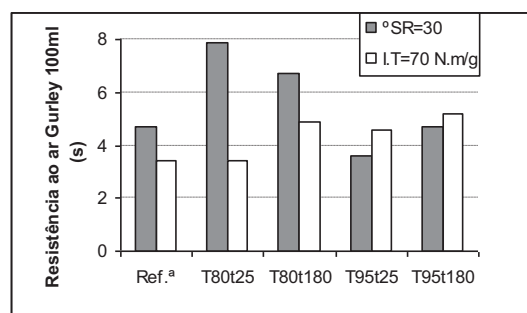


Figura 37 – Número de rotações do PFI das pastas brancas para °SR=30.

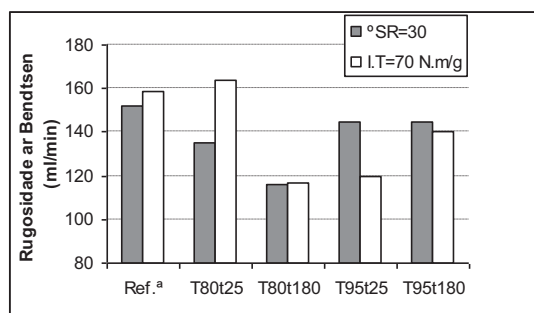
As principais propriedades papeleiras das pastas brancas foram avaliadas com base em dois critérios diferentes: o grau °SR constante e igual a 30° e o índice de tracção (I.T) constante e igual a 70 N.m/g (este valor de I.T corresponde ao valor de referência usado na indústria). As Figs. 38 a 46 evidenciam os resultados obtidos depois de realizadas as estimativas para os dois critérios de avaliação. Os valores apresentados foram calculados por interpolação linear usando os dois valores mais próximos daquele que satisfaz o critério de avaliação. Inicialmente apresentam-se os resultados das propriedades físicas estruturais (índice de mão (I.M), resistência ao ar de Gurley e rugosidade ao ar de Bendtsen) seguidos das propriedades ópticas (opacidade e coeficiente de dispersão de luz) e, por fim, as propriedades de resistência mecânica (índice de tracção, índice de rasgamento, índice de rebentamento e ligações internas Scott).



**Figura 38 – Índice de mão das pastas brancas.**



**Figura 39 – Resistência ao ar Gurley das pastas brancas.**



**Figura 40 – Rugosidade ao ar Bendtsen das pastas brancas.**

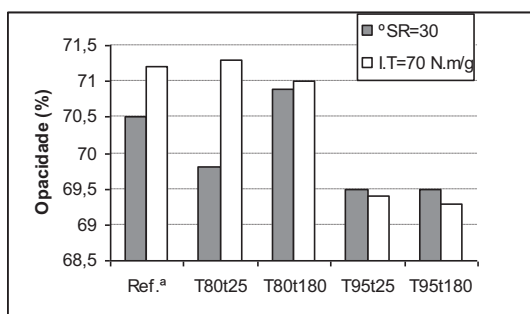


Figura 41 – Opacidade das pastas brancas.

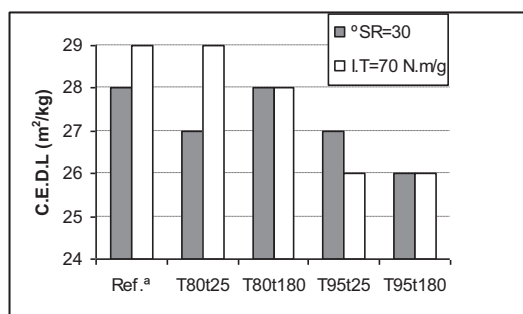


Figura 42 – Coeficiente de dispersão de luz das pastas brancas.

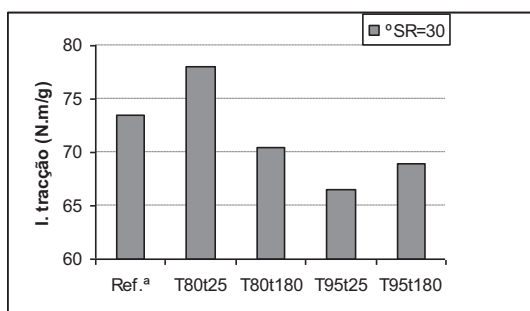


Figura 43 – Índice de tracção das pastas brancas.

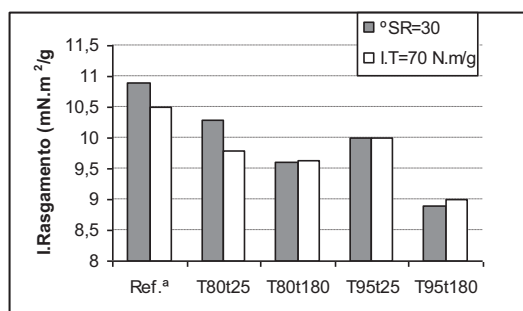


Figura 44 – Índice de rasgamento das pastas brancas.

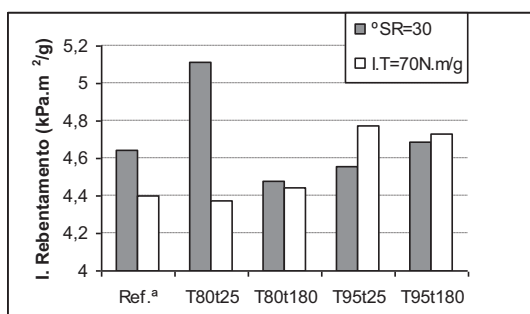


Figura 45 – Índice de rebentamento das pastas brancas.

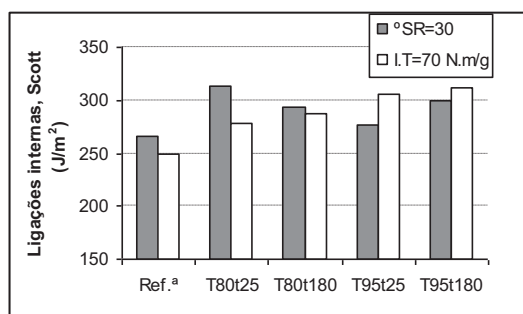


Figura 46 – Ligações internas (Scott) das pastas brancas.

Relativamente às propriedades estruturais, os resultados demonstram que para um grau de refinação correspondente a  $^{\circ}\text{SR}=30$  as pastas às quais foi aplicado o estágio  $\text{D}_{\text{HT}}$  apresentam menor volume específico originando um maior empacotamento de fibras nas folhas tornando-as mais densas (Fig. 38) e mais lisas (Fig. 40). A diminuição do volume específico reflecte-se numa resistência de passagem de ar mais elevada, embora as diferenças sejam mínimas (Fig. 39). Este resultado deve-se ao facto de se ter exercido um maior trabalho de refinação sobre as fibras destas pastas relativamente às fibras da pasta de referência. Ou seja, as pastas T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180 requerem um maior número de rotações para atingir o grau  $^{\circ}\text{SR}=30$  do que a pasta de referência. Por outro lado, quando se usa o critério de avaliação baseado no índice de

tracção verifica-se que todas as pastas apresentam um volume específico inferior ao da pasta de referência. Este resultado revela que a implementação de um estágio  $D_{HT}$  prejudica a relação do I.M com o I.T, sendo este um aspecto relevante sob o ponto de vista de produção papeleira.

Analisando as Figuras 39 e 40, referentes às propriedades ópticas, verifica-se que o estágio  $D_{HT}$  conduz a uma menor capacidade de dispersar luz e consequentemente a uma menor opacidade, com a excepção da sequência T80t180, para ambos os critérios estudados. Esta diminuição é devida ao processo de refinação, uma vez que este aumenta o teor de finos e estes têm tendência a ligar-se intrinsecamente fazendo com que diminua a área de dispersão de luz e consequentemente a opacidade.

Quanto às propriedades de resistência mecânica, para °SR constante, verifica-se uma diminuição do índice de tracção das pastas face à pasta de referência, com a excepção da sequência T80t25, ou seja, temos fibras menos resistentes (Fig. 43). Segundo Ragnar <sup>[46]</sup> a perda de resistência das fibras deve-se aos tratamentos a alta temperatura. O índice de rebentamento, para uma tracção constante, aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de reacção, no entanto para °SR constante esse aumento já não se verifica. Pela Fig. 46 observa-se que o processo de refinação aumenta o grau de ligação entre as fibras, tornando-as mais resistentes.

Em suma, os resultados obtidos mostram que a utilização do estágio  $D_{HT}$ , no branqueamento de uma sequência DEDED, afecta negativamente as propriedades papeleiras da pasta de *E. globulus*.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principais objectivos a avaliação das condições de deslenhificação no estágio  $D_0$  em condições de tempos e temperaturas elevadas ( $D_{HT}$ ) nos consumos de dióxido de cloro e avaliação da influência do estágio  $D_{HT}$  nos HexA, conteúdo de metais e na qualidade da pasta após o branqueamento ECF.

Afim de se atingirem os objectivos definidos foi realizado um estudo comparativo de dois estágios de deslenhificação ( $D_{HT}$  e  $D_0$ ) de pasta *kraft* de eucalipto na sequência de branqueamento DEDED e os seus efeitos no consumo de dióxido de cloro e na qualidade de pasta branca (90% ISO).

Os resultados obtidos, relativamente ao impacto no final dos estágios  $D_{HT}E_1$ , permitem inferir que o aumento da temperatura no estágio  $D_{HT}$  promove um aumento da brancura das pastas face a brancura da pasta de referência ( $D_0E_1$ ). Contudo, os ganhos de brancura diminuem à medida que o tempo de reacção aumenta. Quanto à extensão de deslenhificação (medida através do índice micro-kappa) existe uma maior redução do índice micro-kappa para a temperatura de 95 °C ( $D_{HT}$ ) em relação ao da sequência convencional realizada a 50 °C ( $D_0$ ) e à temperatura de 80 °C ( $D_{HT}$ ). Esta redução do índice micro-kappa deveu-se sobretudo à maior remoção de ácidos hexenurónicos (HexA) presentes na pasta crua. Com base apenas nos resultados dos estágios  $D_{HT}E_1$  conclui-se que o melhor pH para se realizar o estágio  $D_{HT}$  é o pH=2,0 uma vez que para este pH se obtêm melhores resultados em termos da redução do índice micro-kappa. No entanto, em termos da viscosidade da pasta obtida com pH=3,0, esta foi ligeiramente superior indicando uma menor degradação da pasta (viscosidades ligeiramente mais altas).

Depois da optimização do estágio  $D_{HT}$  em termos de tempo, temperatura e de pH foram finalizadas as sequências completas ( $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$ ) e comparadas com sequência convencional ( $D_0E_1D_1E_2D_2$ ). Em termos do consumo global de dióxido de cloro necessário para atingir uma brancura de 90% ISO verifica-se que apenas a sequência  $D_{HT}E_1D_1E_2D_2$  onde  $D_{HT}$  foi realizado a 95 °C, 180 min e pH=2,0 apresenta uma redução de 10% (de cloro activo) face à sequência de referência (50 °C, 25 min e pH=3,0). Para as restantes condições não se registaram diferenças significativas. No que respeita à degradação da pasta quer o aumento da temperatura quer o aumento do tempo faz diminuir a viscosidade das pastas brancas. Os resultados obtidos relativamente às

propriedades físicas estruturais revelaram que a implementação de um estágio  $D_{HT}$  prejudica a relação do índice de mão com o índice de tracção, sendo este um aspecto relevante sob o ponto de vista de produção papelreira. Quanto às propriedades ópticas, os resultados obtidos mostram que o estágio  $D_{HT}$  afecta o coeficiente de dispersão de luz e, consequentemente, a opacidade das pastas brancas.

Relativamente aos metais na pasta, estes evidenciam uma remoção eficiente de cálcio, magnésio e manganês para as duas temperaturas e dois tempos estudados. O uso do estágio  $D_{HT}$  também reduz os compostos organoclorados na pasta (OX) e nos filtrados (AOX), sendo que a redução observada de OX é maior na sequência T95t180 e a redução de AOX é maior no estágio  $D_{HT}$  a 95 °C.

Em suma, o estágio  $D_{HT}$ , em geral, parece não fornecer benefícios suficientes nem em termos da redução da carga de  $ClO_2$  nem em termos das propriedades papelreiras das pastas brancas, ou seja, eventualmente não se justifica a sua implementação industrial.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goes, E., *Os Eucaliptos (Ecologia, Cultura, Produção e Rentabilidade)*. E. P. Centro de Produção Florestal, 1977.
2. Neto, C., Evtuguin, D., Pinto, P., Silvestre, A. and Freire, C., Química da madeira de eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento, in XIX Encontro Nacional da Associação Portuguesa dos Técnicos das Indústrias de Celulose e Papel Tecnicalpa, Editor. 2005: Tomar. p. 59-70.
3. Parham, R., *Pulp and paper manufacture - properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*. 3ª Edição, The Joint Textbook Committee of the Paper Industry – TAPPI/CPPA, Vol. 1. Montréal, 1983.
4. [fig.cox.miami.edu/Faculty/Dana/trunk.jpg](http://fig.cox.miami.edu/Faculty/Dana/trunk.jpg) Consulta em Outubro 2010.
5. Sjöström, E., *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*. 2ª Edição, Academic Press San Diego, 1993.
6. Fengel, D. and Wegener, G., *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1984.
7. Pinto, P., Evtuguin, D. and Neto, C., Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005. Vol. 44. (26): p. 9777-9784
8. Biermann, C., *Handbook of pulping and papermaking*. 2ª Edição, Academic Press, San Diego, 1996.
9. Shatalov, A., Evtuguin, D. and Neto, C., (2-O-a-D-Galactopyranosyl-4-O-methyl-a-D-glucurono)-D-xylan from Eucalyptus globulus Labill. *Carbohydrate Research* 1999. Vol. 320. (1-2): p. 93-99.
10. Evtuguin, D., Tomás, J., Silva, A. and Neto, C., Characterization of an acetylated heteroxylan from Eucalyptus globulus Labill. *Carbohydrate Research*, 2003. Vol. 338. (7): p. 597-604.
11. Evtuguin, D., Neto, C., Silva, A., Domingues, P., Amado, F., Robert, D., and Faix, O., Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation Eucalyptus globulus wood. *J. Agric. Food Chem.*, 2001. Vol. 49. p. 4252-4261.
12. Smook, G., *Handbook for pulp & paper technologists*. 2ª Edição, Angus Wilde Publ., Vancouver, 1992.
13. Gullichsen, J. and Fogelholm, C., *Chemical Pulping Papermaking Science and Technology*. Tappi Press, Vol. 6A. Helsinki, 2000.
14. Barata, P., Tecnologias de Cozimento. Tese de Mestrado Universidade de Aveiro, 2004.

15. Hortal, J. and Lluciá, T., *Branqueo de pastas en la industria papelera*. Terrassa, 1989.
16. Reeve, D., *Bleaching Chemistry in Pulp and Paper Manufactures* 1983, TAPPI e CPPA. p. 425-460.
17. McDonough, T., Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part 1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications and ECF and TCF bleaching. *Tappi*, 1995. Vol. 78. (3): p. 55-62.
18. Dahlman, O., Reimann, A., Stromberg, L. and Morck, R., High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi*, 1995. Vol. 78. (12): p. 99-109.
19. Lachenal, D., Fernandes, J. and Froment, P., Behaviour of residual lignin in kraft pulp during bleaching. *Journal of pulp and paper science*, 1995. Vol. 21. (5): p. J173-J177.
20. Reeve, D., *Brightening Process Variables, in Pulp and Paper Manufactures*. 1983, TAPPI e CPPA. p. 461-469.
21. Grundelius, R., Oxidation equivalents, OXE - An Alternative to Active Chlorine, in Proc. Int. Pulp Bleaching Conf. 1991: Stockolm. p. 49-58.
22. Neto, C., Sêco, I. and Silvestre, A., Influência das condições de branqueamento na reversão da alvura de polpa kraft de Eucalyptus globulus branqueada por ECF. *O papel / Tecnicelipa*, 2007. Vol. 2. (7): p. 20-30.
23. Clayton, D., The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-Dglucuronoxylans. *Svensk Papperstidning*, 1963. Vol. 66. (4): p. 115-124.
24. Jiang, Z.-H., Lierop, B. and Berry, R., Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi*, Vol. 83. (1): p. 167-175.
25. Ventrone, G., Caraschi, J., Colodette, J. and Gomide, J., A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. *Química Nova*, 2009. Vol. 32. (2): p. 373-377.
26. Vuorinen, T., Fagerstrom, P., Buchert, J., Tenkanen, M. and Teleman, A., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of pulp and paper science*, 1999. Vol. 25. (5): p. 155-162.
27. Torngren, A. and Ragnar, M., Hexenuronic acid reactions in chlorine dioxide bleaching - aspects on in situ formation of molecular chlorine. *nordic pulp and paper research*, 2002. Vol. 17. (2): p. 179-182.
28. Vuorinen, T., Fagerstrom, P., Rasanen, E., Vakkula, A., Henricson, K., and Teleman, A., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities

- for development of bleaching process, in 9<sup>th</sup> International Symposium Wood and Pulping Chemistry (ISWPC). 1997. p. 901.
29. Pessotti, J., Colodette, J. and Araújo, G., Otimização da sequência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto, in Congresso internacional de celulose e papel. 2000, ABTCP-TAPPI: Brasil.
30. Ni, Y., Kubes, G. and Heiningen, A., Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp with chlorine dioxide. *Journal pulp paper science*, 1993. Vol. 19. (1): p. J1-J6.
31. Dence, C. and Reeve, D., *Bleaching chemicals: chlorine dioxide, in Pulp bleaching - principles and practice*. 1996, Tappi: Atlanta. p. 61-69.
32. Eiras, K. and Colodette, J., Influência das condições de operação no estágio DHT na branqueabilidade e nas características físico-químicas da polpa e do filtrado., in 34<sup>o</sup> Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP. 2001: Brasil. p. 1-19.
33. Henricson, K., AHL Stage - Improved pulp bleachability by mild acid treatment. *Paperi ja Puu* 1997. Vol. 79. (8): p. 546.
34. Lachenal, D., Chirat, C. and Viardin, T., High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of Hardwood kraft pulps. *Tappi*, 2000. 83. (8): p. 96.
35. Eiras, K. and Colodette, J., Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal of pulp and paper science*, 2003. Vol. 29. (2): p. 64-69.
36. Colodette, J., Gomes, C., Rabelo, M., Eiras, K., Gomes, A., and Oliveira, K., Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos *O papel*, 2006. Vol. 67. (9): p. 88-111.
37. Lachenal, D. and Chirat, C., High temperature ClO<sub>2</sub> bleaching of kraft pulp, in International pulp bleaching conference. 1998, Finnish pulp and paper research institute Helsinki. p. 95-98.
38. Lachenal, D., Chirat, C. and Viardin, M., T., High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of Hardwood kraft pulps. *Forum associate members*, 1998.
39. Milanez, A., Colodette, J. and Carvalho, A., Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios *Scientia forestalis*, 2008. Vol. 36. (78): p. 105-113.
40. Milanez, A. and Colodette, J., Condições otimizadas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com sequência D<sub>HT</sub>(PO)D. *O papel*, 2006. p. 46-53.
41. Mellander, P., Dahl, M. and Nordén, S., Hot D-bleaching of eucalyptus pulps - every pulp is unique. *Metso paper sundsvall AB*, 2005. p. 25.

42. Ventorim, G., Colodette, J. and Eiras, K., O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. *O papel*, 2009. Vol. 70. (8): p. 39-50.
43. Ragnar, M. and Dahllof, H., ECF bleaching of Eucalyptus kraft pulp - bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. *nordic pulp and paper research*, 2002. Vol. 17. (3): p. 228-232.
44. Ragnar, M. and Backa, S., Hot chlorine dioxide bleaching - A modified approach. *nordic pulp and paper research*, 2004. Vol. 18. (4): p. 417-419.
45. Tenkanen, M., Gellerstedt, G., Vourinen, T., Teleman, A., Perttula, M., Li, J., and Buchert, J., Determination of hexeneuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. *Journal of pulp and paper science*, 1999. Vol. 25. (9): p. 306-311.
46. Ragnar, M., A theoretical basis for the hot chlorine dioxide bleaching process and mill results from the first installation. *Japan tappi*, 2003. Vol. 57. (7): p. 975-984.

## ANEXOS

### ➤ Sequências globais de branqueamento

**Tabela I. 1 – Valores de pH dos filtrados obtidos em cada estágio das diferentes sequências.**

Sequência	pH				
	D <sub>HT</sub>	E <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
<b>Ref.<sup>a</sup></b>	2,64	12,20	2,75	11,68	4,82
<b>I</b>	2,37	12,30	2,83	11,28	3,95
<b>II</b>	2,29	12,25	3,26	11,69	3,67
<b>III</b>	2,85	12,35	2,80	11,35	3,95
<b>IV</b>	2,74	12,32	3,13	11,76	3,63
<b>V</b>	2,23	12,29	2,73	11,48	4,02
<b>VI</b>	2,25	12,22	3,50	11,42	4,20
<b>VII</b>	2,67	12,30	2,80	11,85	3,90
<b>VIII</b>	2,54	12,40	3,20	11,34	4,30

**Tabela I. 2 – Consumo global de ClO<sub>2</sub> necessário para atingir uma brancura de 90% ISO, reversão de brancura e viscosidade intrínseca para as várias sequências realizadas a pH=3,0.**

	Ref. <sup>a</sup>	T80t25	T80t180	T95t25	T95t180
ClO <sub>2</sub> , D <sub>HT</sub> (%) <sup>(*)</sup>	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
ClO <sub>2</sub> , D <sub>1</sub> (%) <sup>(*)</sup>	2,1	2,1	1,4	2,0	1,4
ClO <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> (%) <sup>(*)</sup>	1,0	1,3	1,5	1,3	1,3
Consumo global ClO <sub>2</sub> (%) <sup>(*)</sup>	5,0	5,4	4,9	5,4	4,7
Δ Consumo ClO <sub>2</sub> (%) <sup>(*)</sup>	---	+0,4	-0,1	+0,4	-0,3
Reversão de brancura (%) <sup>(**)</sup>	3,9	2,9	4,0	3,4	3,0
Viscosidade intrínseca (mL/g)	1030	1000	970	990	900

### ➤ Propriedades papeleiras

**Tabela I. 3 – Valores de Zero Span Seco e Húmido obtidos para as pastas não refinadas Ref.<sup>a</sup>, T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180 para pH=2,0.**

	Ref. <sup>a</sup>	T80t25	T80t180	T95t25	T95t180
Zero Span Seco (km)	16,6	17,1	16,8	17,1	16,3
Zero Span Húmido (km)	11,5	13,0	10,8	11,3	8,9

Tabela I. 4 – Propriedades papelerias das pastas Ref.<sup>a</sup>, T80t25, T80t180, T95t25 e T95t180, realizadas a pH=2,0, para °SR constante e I.T constante.

Propriedades papelerias	Ref. <sup>a</sup>		T80t25		T80t180		T95t25		T95t180	
	SR°=30	I.T=70 N.m/g	SR°=30	I.T=70 N.m/g	SR°=30	I.T=70 N.m/g	SR°=30	I.T=70 N.m/g	SR°=30	I.T=70 N.m/g
°SR	30	29	30	26	30	29	30	33	30	31
Índice de mão (cm <sup>3</sup> /g)	1,44	1,48	1,40	1,47	1,42	1,43	1,41	1,39	1,40	1,39
Resistência ao ar – Método de Gurley (s)	4,7	3,4	7,9	3,4	6,7	4,9	3,6	4,6	4,7	5,2
Rugosidade ao ar – Método de Bendtsen (mL/min)	152	159	135	164	116	117	145	120	145	140
Opacidade (%)	70,5	71,2	69,8	71,3	70,9	71,0	69,5	69,4	69	70
Coefficiente de dispersão de luz (m <sup>2</sup> /kg)	28	29	27	29	28	28	27	26	26	26
Índice de tracção (N.m/g)	74	70	78	70	71	70	67	70	69	70
Índice de rasgamento (mN.m <sup>2</sup> /g)	10,9	10,5	10,3	9,8	9,6	9,6	10,0	10,0	8,9	9,0
Índice de rebentamento (kPa.m <sup>2</sup> /g)	4,64	4,41	5,11	4,37	4,48	4,44	4,56	4,77	4,69	4,73
Ligações internas Scott (J/m <sup>2</sup> )	266	249	314	278	293	288	277	306	299	312
Alongamento	3,6	3,5	3,8	3,5	3,3	3,3	3,4	3,6	3,3	3,4
Rigidez à tracção (kN/m)	557	543	569	555	587	587	530	549	569	571
Módulo de energia de Young (J/g)	1,9	1,7	2,0	1,7	1,6	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6